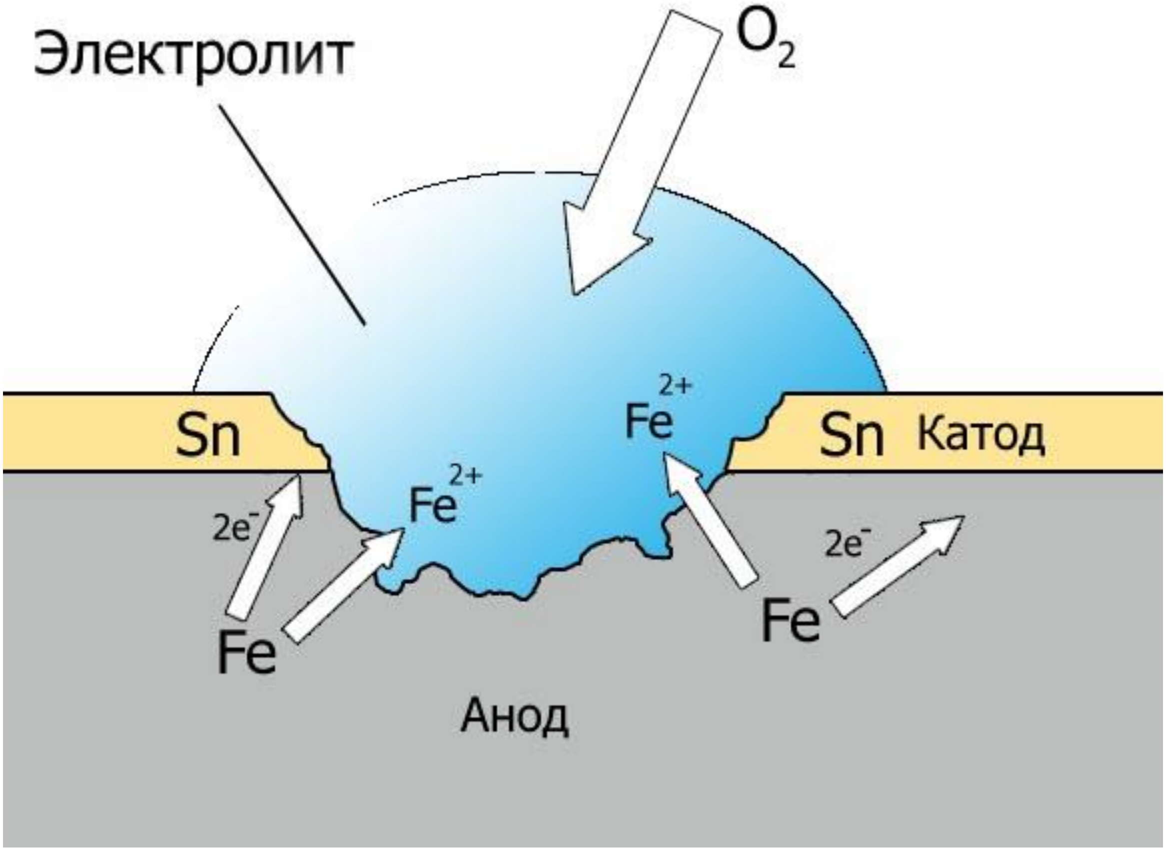
В.А. Козлов, М.О. Месник

Основы коррозии и защиты металлов

Учебное пособие



ИВАНОВО
2011

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

В.А. Козлов, М.О. Месник

ОСНОВЫ КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Иваново 2011

УДК 691.667.6(07.07)

Козлов, В.А. Основы коррозии и защиты металлов: учеб. пособие /В.А. Козлов, М.О. Месник; Иван. гос. хим. – технол. ун-т. – Иваново, 2011. – 177с.

В учебном пособии раскрывается сущность химической и электрохимической коррозии, описываются влияние различных факторов на скорость коррозии. Рассматривается коррозия металлов в атмосфере и грунте. Подробно описываются способы защиты металлов от коррозии: электрохимическая защита, ингибиторы коррозии, защитные покрытия (металлические, неметаллические, неорганические и органические), комплексная защита.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240100 – Химическая технология, профиль «Технология и переработка полимеров»

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

кафедра химии и охраны окружающей среды Ивановского государственного архитектурно-строительного университета; кандидат химических наук Н.А. Богровская (Институт химии растворов РАН)

©Козлов В.А., Месник М.О., 2011

©Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ 3
ВВЕДЕНИЕ 6
1. ВИДЫ КОРРОЗИИ 9
2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ 15
2.1. Термодинамическая возможность химической коррозии 15
2.2. Пленки на металлах 16
2.3. Кинетика химической коррозии металлов 20
2.4. Рост пористой (незащитной) пленки 23
2.5. Рост сплошной (защитной) пленки 24
2.6. Многослойные толстые пленки 26
2.7. Напряжения в защитных пленках и разрушение пленок 26
2.8.1. Температура 28
2.8.2. Состав газовой среды 30
2.8.3. Давление газов 30
2.8.4. Скорость движения газовой среды 31
2.8.5. Состав сплава 31
2.8.6. Деформация металла 32
2.8.7. Характер обработки поверхности металла 32
2.8.8. Способы защиты металлов от газовой коррозии 32
2.9. Химическая коррозия металлов в жидких неэлектролитах 32
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ 34
3.1. Электродные потенциалы 34
3.2. Микрокоррозионные элементы 41
3.3. Механизм электрохимической коррозии металлов 44
3.4.Вторичные реакции при электрохимической коррозии 46
3.5. Анодный процесс электрохимической коррозии 48
3.6. Катодные процессы при электрохимической коррозии 51
3.6.1. Кислородная деполяризация 52
3.6.2. Водородная деполяризация 55

3.7.Поляризация 57
3.7.1. Причины поляризации 58
3.7.2. Поляризационные кривые и диаграммы 60
3.7.3. Контролирующий процесс коррозии 63
3.8.Пассивность металлов 67
3.9. Влияние различных факторов на электрохимическую коррозию металлов70
3.9.1. Термодинамическая устойчивость металлов 70
3.9.2. Положение металла в периодической системе элементов Д.И.Менделеева 70
3.9.3. Состояние поверхности металла 71
3.9.4. Структурная гетерогенность сплавов 72
3.9.5. Механический фактор 73
3.9.6. Водородный показатель 74
3.9.7. Состав и концентрация нейтральных электролитов 76
3.9.8. Скорость движения электролита 79
3.9.9. Температура 80
3.9.10. Давление 82
3.9.11. Контакт с другими металлами 82
3.9.12. Внешние токи 84
3.9.13. Ультразвук 86
3.9.14. Облучение 87
3.10. Атмосферная коррозия металлов 87
3.11. Подземная коррозия металлов 92
3.12. Противокоррозионная профилактика 98
3.12.1. Выбор формы конструкции 98
3.12.2. Выбор конструкционных материалов 101
3.12.3. Выбор способа соединения металлов 102
3.13. Способы защиты металлов от коррозии 103
3.13.1. Легирование металлов 105
3.13.2. Электрохимическая зашита 108
3.13.3. Ингибиторы коррозии 113

3.13.4. Защитные покрытия 117
3.13.4.1. Металлические покрытия 118
3.13.4.2. Гальванические покрытия 126
3.13.4.3. Неметаллические неорганические покрытия 141
3.13.4.4. Органические покрытия 144
3.13.5. Комплексная защита металлов от коррозии 147
4. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ: «ОСНОВЫ КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ» 149
5. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ 156
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 171

ВВЕДЕНИЕ

Еще в глубокой древности люди научились получать металл из руд и использовать его в своей практической деятельности. До 90 процентов всех используемых металлов и сплавов составляют сплавы на основе железа - чугуны, стали. Сплавов железа выплавляется в мире примерно в 50 раз больше, чем сплавов алюминия, не говоря уже о других металлах. Сплавы на основе железа доступны, универсальны, технологичны и, в большинстве своем, дешевы. Сырьевая база этого металла не вызывает сомнений: уже разведанных запасов железных руд хватит по меньшей мере на два века вперед.

К сожалению, металлы и их сплавы в природе неустойчивы. Они подвергаются окислению, разъеданию, разрушению, то есть коррозии. *Потери металлов от коррозии велики - до 30 % годового их производства,* причем около 10 % металлов теряется безвозвратно. *До 26 млн. т металлоконструкций, пораженных коррозией, ежегодно направляется на досрочную переплавку.*

Проблема коррозии металлов стала особенно острой в последние десятилетия, когда увеличилось производство металла, колоссально возросли количества, сложность и стоимость металлических сооружений, аппаратов, машин и т.д. Возникли совершенно новые производства, где металлы соприкасаются с химически активными веществами при высоких температурах, давлении, усилилось загрязнение окружающей среды.

В нефтяной промышленности насосно-компрессорные системы в присутствии сероводорода служат всего 25-30 суток, трубы в крекинг-установках выдерживают не более полугода. На некоторых химзаводах почти все технологическое оборудование необходимо полностью заменять через несколько месяцев. Подземная коррозия ежегодно уносит километры нефте- и газопроводов, кабелей и др. И под землей, и под морскими

волнами, и на земле от дождей, туманов, снега страдает арматура железобетона, при этом гибнет вся конструкция - и железо, и бетон.

Коррозия многолика, ущерб от нее огромен. Различают два вида ущерба от коррозии: *прямой и косвенный*. К **прямому ущербу** следует отнести стоимость замены уничтоженных коррозией частей машин, устройств, трубопроводов и т.д., включая сюда и стоимость рабочей силы, стоимость ремонта, уменьшение срока службы механизмов, несмотря на ремонт. В эту группу включаются также расходы на проведение противокоррозионных мероприятий (нанесение защитных покрытий, использование ингибиторов коррозии и др.).

Косвенные потери часто превышают прямые в несколько раз. Их объем определяется расходами, которые связаны с ликвидацией последствий коррозионного разрушения того или иного сооружения, оборудования или механизма. **Косвенные потери** от коррозии включают:

1. *Простои.* Замена прокорродировавшей трубы на нефтеперегонной установке стоит несколько тысяч рублей, но недовыработка продукции за время простоя установки может принести убыток до нескольких миллионов рублен в час.

2. *Потери готовой продукции.* В межремонтный период происходят утечки нефти, газа, воды вследствие коррозионных повреждений соответствующих систем. Коррозия трубы ведет к утечке газа, а это в свою очередь может привести к взрыву.

3. *Потери мощности.* Из-за отложения продуктов коррозии на стенках сосудов, трубопроводов ухудшается теплопроводность поверхностей теплообмена. Уменьшение проходных сечений трубопроводов из-за отложения ржавчины требует повышения мощности насосов.

4. *Загрязнение продукции.* Небольшое количество меди, поступившее в систему в результате коррозии медного трубопровода или латунного оборудования, может испортить целую партию мыла (соли меди ускоряют старение и порчу мыла и тем самым сокращают срок его хранения).

Следы металла могут изменять цвет красителей. Свинцовое оборудование не может быть использовано для приготовления и хранения пищевых продуктов из-за токсичности солей свинца. Сюда же относятся и случаи порчи продуктов питания из-за ржавления металлических емкостей.

5. *Допуски на коррозию*. Этот фактор является обычным при проектировании реакторов, паровых котлов, конденсаторов, насосов, трубопроводов, морских конструкций, резервуаров для воды и др. Типичным примером допусков на коррозию может служить выбор толщины стенок подземных трубопроводов. Расчётная толщина стенки трубопровода диаметром 200 мм и длиной 360 км с учетом допуска на коррозию составляет 8,2 мм. А применение соответствующей защиты от коррозии позволяет снизить эту величину до 6,36 мм, что приводит к экономии 3700 т стали и увеличению полезного, объема трубопровода на 5 %.

Очевидно, что косвенные потери составляют существенную часть общих коррозионных потерь. Однако подсчет косвенных потерь представляет собою трудную задачу даже в рамках одной отрасли промышленности. В ряде случаев такие потери вообще не могут быть выражены в денежных единицах. К ним относятся аварии, связанные с взрывами, разрушением химического оборудования, вызванные коррозией катастрофы самолетов, поездов, автомобилей, приводящие к потере здоровья и гибели людей.

Наука о коррозии связана с охраной природы. Развитие промышленности, интенсификация сельского хозяйства и массовая урбанизация привели за последние годы к сильному загрязнению окружающей нас среды. Помимо отрицательных последствий для человека, а также для животного мира и растительности, это привело к увеличению коррозионной активности воздуха, воды и почвы. Загрязнение вод приводит к увеличению коррозионных разрушений железобетонных набережных, подводных трубопроводов и кабелей, плавающих объектов.

Выхлопные газы автомобилей, продукты сгорания угля, различные газовые выбросы промышленных предприятий, пыль от искусственных удобрений и средств защиты растений (пестицидов) загрязняют воздух и являются причиной интенсивной коррозии зданий, железнодорожного и автомобильного транспорта и т.д. Вместе с осадками загрязнения переходят из воздуха в почву и в грунтовые воды, способствуя росту почвенной коррозии находящихся в земле металлических конструкций. Таким образом, факторы, вредные с точки зрения коррозиониста, обычно вредны и для природы, и наоборот.

Из всего сказанного следует, что борьба с коррозией представляет серьезную проблему. Уменьшение ущерба от коррозии возможно только в случае организованной борьбы с этим вредным явлением. Интенсивно развивается наука о коррозии. Она изучает взаимодействие металлов с коррозионными средами, устанавливает механизм этого взаимодействия, изучает его закономерности. Своей конечной целью эта наука имеет создание высокоэффективной защиты металлов от коррозионного разрушения при их обработке, при эксплуатации металлических конструкций в атмосфере, воде, грунте. Важно, что металлофонд стран в дальнейшем будет увеличиваться не только за счет расширения производства металла, но и за счет продления срока его службы.

1. ВИДЫ КОРРОЗИИ

Коррозией металлов называется самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Под металлами здесь и далее будем понимать простые металлы и их сплавы, а также металлические изделия и конструкции. Средой, в которой происходит коррозия металлов, обычно являются жидкости и газы. Коррозионный процесс протекает на границе раздела двух фаз: металл - окружающая среда, то есть является гетерогенным.

Коррозия является самопроизвольным процессом в отличие от преднамеренного разрушения их при растворении в кислотах (с целью получения солей), в гальванических элементах (с целью получения электрического тока), в электролизерах (с целью осаждения металла из раствора на катоде) и т.п. Следует отличать также коррозию от процессов радиоактивности и эрозии (разрушения за счет сил трения).

По **условиям протекания процессов коррозии** различают:

1) *атмосферную* коррозию - разрушение металлов в атмосфере воздуха, а также любого газа (такая коррозия встречается повсеместно: ржавление стальных конструкций, механизмов, автомобилей и др. на открытом воздухе или в цехах и помещениях);

2) *жидкостную* - коррозию металлов в электролитах (растворах кислот, щелочей, солей), в речной и морской воде (разрушение баков для хранения растворов кислот и щелочей, обшивки морских и речных судов и др.);

3) *подземную или грунтовую* - коррозию металлов в грунтах и почвах (ржавление подземных стальных кабелей и трубопроводов);

4) *контактную* - коррозию, вызываемую контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите (например, разрушение деталей из алюминиевых сплавов, находящихся в контакте с медными деталями в морской воде);

5) *биологическую* - коррозию металлов в результате воздействия микроорганизмов (коррозия стали в грунтах, содержащих сульфаты, которые усиливают жизнедеятельность бактерий, вызывающих коррозию);

6) коррозию *блуждающими токами*, которая возникает при воздействии на металл электрического тока от внешних источников (например, коррозия подземных трубопроводов, проходящих вблизи путей электрифицированного железнодорожного транспорта).

Ущерб, наносимый коррозией, зависит не только от общей потери массы металла, но и от характера коррозионного разрушения, а также от того, как этот характер разрушения влияет на эксплуатационные свойства металла. По **характеру коррозионных разрушений** различают три вида коррозии:

1) *с п л о ш н у ю*, или общую, охватывающую всю поверхность металла;

2) *м е с т н у ю*, или локальную, возникающую на отдельных участках поверхности металла;

3) *и з б и р а т е л ь н у ю*, затрагивающую структуру металла.

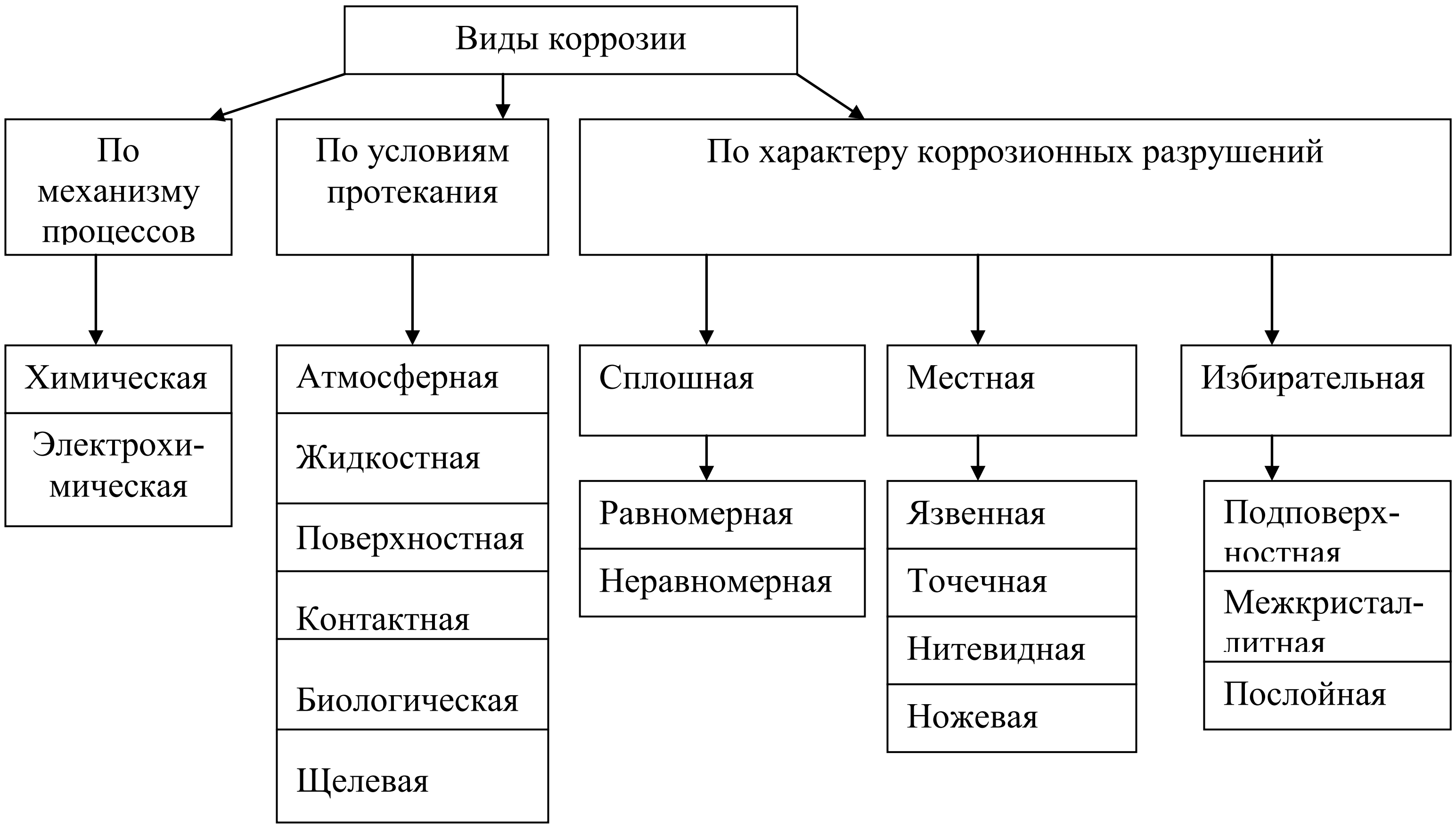


Рис. 1.1.
Классификация коррозионных процессов

Сплошная коррозия может быть равномерной и неравномерной (рис. 1.2, а, б). Примером равномерной коррозии может быть разрушение углеродистой стали в растворе серной кислоты или ржавление стальных листов, годами лежащих на складе, а неравномерной - разрушение той же стали в морской воде.

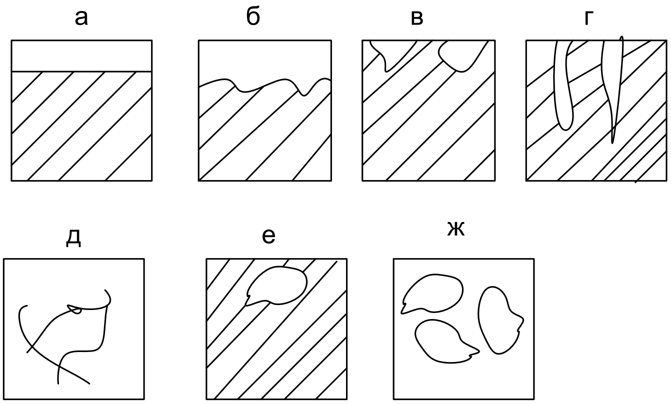


Рис. 1.2. Виды коррозии:

а – равномерная, б – неравномерная, в – язвенная, г – точечная, д – нитевидная, е – подповерхностная, ж – межкристаллитная

Местная коррозия обычно бывает сосредоточена на отдельных участках поверхности металла. Наиболее часто встречаются следующие виды местной коррозии:

а) *язвенная* - разрушения в виде язв, проникающих в глубьметалла на довольно значительные расстояния; наблюдается у высоколегированных сталей, погруженных в растворы, содержащие хлорид ионы, например, в морскую воду. Этот вид коррозии опасен для конструкций, которые должны быть герметичными: трубопроводов, емкостей, химических аппаратов и др. (рис. 1.2, в);

б) *точечная,* или питтинг - разрушения в виде отдельных точечных поражений; ее характерная черта - очень малый размер коррозионных очагов при их значительной глубине проникновения в металл. Так корродируют нержавеющие стали в морской воде, (рис. 1.2, г);

в) *нитевидная* коррозия - распространяется в виде нитей под пленкой лакокрасочного покрытия от места ее повреждения (рис. 1.2, д, вид сверху);

г) *ножевая коррозия* - имеет вид надреза ножом в зоне сварных швов в сильно агрессивных жидкостях.

Различают следующие виды **избирательной коррозии** (рис. 1.2):

а) *подповерхностную* - она начинается с поверхности металла, но распространяется преимущественно под его поверхностью, вызывает вспучивание и расслаивание металла;

б) *межкристаллитную* - разрушение металла идет по границам зерен сплава, что зачастую приводит к катастрофическому разрушению металла. Причина этого - повышенная скорость растворения границ зерен, в результате чего нарушается структура металла. Этот вид коррозии особенно опасен тем, что не изменяя внешнего вида конструкции, ведет к быстрой потере металлом прочности и пластичности. Так корродирует нержавеющая сталь при температурах 500 - 600°C;

в) *коррозионное растрескивание* - коррозия металла при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних механических напряжений растяжения с образованием трещин. Примером могут служить сосуды, находящиеся под давлением. Особое коварство коррозионного растрескивания заключается в том, что опасная ситуация для всего изделия в целом возникает при совершенно ничтожном его поражении коррозией. Потерянные доли процента пораженной площади не распределены равномерно по всей поверхности изделия, а сконцентрированы в какой-то одной точке или линии.

По данным одной из химических фирм США, на долю сплошной коррозии и коррозионного растрескивания приходится по 40 % всех коррозионных разрушений металлов.

По **механизму** протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Химическая коррозия металлов - это самопроизвольное разрушение их под воздействием коррозионной среды, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекает в одном химическом акте. Этот тип коррозии наблюдается при воздействии на металлы сухих газов (воды, продуктов сгорания топлива и др.) и жидких неэлектролитов (нефти, бензина и др.). Процесс химической коррозии металлов - гетерогенная химическая реакция жидкой или газообразной среды с металлом.

Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии металлов является *газовая* коррозия. Это коррозия металлов в газах при высоких температурах. Она имеет место при работе многих металлических деталей и аппаратов (это могут быть печи, двигатели внутреннего сгорания, газовые турбины и др.) и при проведении многочисленных процессов обработки металлов при высоких температурах (при нагреве перед прокаткой, ковкой, штамповкой, при термообработке и др.).

2.1. Термодинамическая возможность химической коррозии

Первопричиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при определенных внешних условиях, то есть возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое (окисленное) состояние в результате реакции:

$$m\,Me + n\,Ox \leftrightarrow Me_m\,(Red)_n,$$

где Me – металл; Ox - окислительный компонент коррозионной среды; *Red*- восстановленная форма окислительного компонента.

При этом уменьшается термодинамический потенциал системы. Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного

протекания химического процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала системы ΔG. В качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов коррозии чаще всего принимают изобарно-изотермический п о т е н ц и а л .

Это характеристическая функция состояния системы, убыль которой в обратимом процессе при постоянных давлении и температуре равна максимальной полезной работе.

Любой самопроизвольный процесс, протекающий при постоянных давлении и температуре, сопровождается у б ы л ь ю изобарно-изотермического потенциала. То есть при данных условиях процесс химической коррозии металла возможен, если $\Delta G = G_{нач.} - G_{кон.} < 0$, и невозможен, если $\Delta G > 0$. При $\Delta G = 0$ система находится в равновесии. Для расчетов величин ΔG пользуются справочными данными .

2.2. Пленки на металлах

В практике наиболее распространенным процессом газовой коррозии металлов является реакция окисления металлов кислородом.

$$m\,Me + {}_{mn/4}\,O_2 \longrightarrow Me_mO_{mn/2}$$

При этом поверхность большинства металлов покрывается пленкой из оксидов. Если на металл воздействует какой-либо другой окислитель, то на поверхности металла образуется пленка, содержащая другие соединения.

1. Первой стадией взаимодействия металлов с коррозионной средой является **адсорбция окислительного компонента среды** (кислорода, воды, углекислоты, сернистого ангидрида, хлора и др.) на поверхности металла.

Для атомов кислорода чаще всего характерна хемосорбция его на поверхности металла:

$$Me + O_2 \longrightarrow Me \mid 2O_{(ads)}$$

Связь, возникающая между кислородом и поверхностными атомами металла, чаще всего чисто ионная: металл отдает атому кислорода два электрона (рис. 2.1, а). Возникающая при этом связь отличается от связи кислорода с металлом в оксиде. Она значительно сильнее, так как атом кислорода испытывает действие поля, создаваемого нижележащими атомами металла. Такая же природа связи металла и с другими окислителями, аналогичными кислороду.

2. При насыщении поверхности металла хемосорбированным окислителем, что происходит обычно почти мгновенно и приводит к образованию монослоя окислителя, при низких температурах может иметь место **физическая адсорбция** молекул окислителя за счет ван-дер-ваальсовых сил поверх хемосорбированного монослоя (рис. 2.1, б).

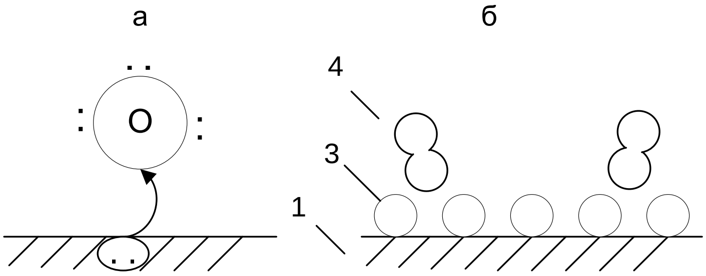


Рис. 2.1. Хемосорбция и физическая адсорбция молекул окислителя:

а) 1 - металл; 2 - атом кислорода; б) 3 - хемосорбированный монослой окислителя; 4 -адсорбированные молекулы окислителя

3. При наличии химического сродства между металлом и окислителем (термодинамической стабильности оксида) хемосорбированная пленка быстро переходит в состояние **оксидной пленки** в результате протекания химической реакции:

$$mMe(t) + mn/2O\ (ads) \longrightarrow mMe^{n+} + mn/2O^{2-} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Me_mO_{mn/2}$$

Одновременно происходит перестройка атомов металла и кислорода (рис. 2.2). При этом уменьшается ассиметричность связи кислород – металл; связи приближаются по своему характеру к ионной связи, которая существует в оксидах.

Таким образом, при *химическом* взаимодействии окислительный компонент внешней среды, отнимая у металла валентные электроны, одновременно вступает с ним в химическое соединение - продукт коррозии, которым в большинстве случаев образует на поверхности корродирующего металла пленку. Если пленка обладает защитными свойствами, то есть затрудняет проникновение реагентов (окислителя) к металлу, то процесс коррозии металла замедляется.

а) *б)*

рис 2.2. Схемы строения пленок:

а) пленка хемосорбированного кислорода б) пленка оксида

Толщина пленок (оксидных, гидроксидных, солевых и др.) продуктов коррозии на металлах изменяется в широких пределах. По толщине пленки принято делить на три группы:

1) тонкие (невидимые), толщиной от нескольких ангстрем до 400 ангстрем;
2) средние (дающие цвет побежалости), толщиной от 400 до 5000 ангстрем;
3) толстые (видимые), толщиной более 5000 ангстрем.

Заметными *защитными* свойствами могут обладать только *сплошные пленки*, то есть покрывающие всю поверхность металла сплошным слоем. Возможность образования такой пленки определяется условием *сплошности*.

Суть этого состоит в следующем: молекулярный объем соединения, возникающего из металла и окислителя ($V_{ок}$), должен быть больше объема металла (V_{Me}), израсходованного на образование молекулы соединения. В противном случае образующегося соединения не хватает, чтобы покрыть всю поверхность металла сплошным слоем. В результате этого пленка продуктов коррозии металла получается рыхлой, пористой. Таким образом, пленка на металле может быть сплошной, если $V_{ок}/V_{Me} > 1$. Это соотношение можно рассчитать по формуле:

$$\frac{V_{ok}}{V_{Me}} = \frac{M_{ok} \cdot \rho_{Me}}{m \cdot \rho_{ok} \cdot A_{Me}},$$

где $M_{ок}$ – молекулярная масса соединения, $A_{ме}$ – атомная масса металла, $\rho_{ок}$ – плотность соединения, $\rho_{ме}$ – плотность металла, m – число атомов металла в молекуле соединения.

К металлам, не удовлетворяющим условию сплошности при окислении их кислородом, относятся все щелочные и щелочноземельные металлы, в том числе и имеющий большое техническое значение магний. Для них отношение $V_{ок}/V_{Me}$ изменяется в пределах от 0,57 до 0,73.

Защитные свойства пленок определяются рядом факторов, из которых сплошность является необходимым, но недостаточным условием. В реальных условиях роста пленки в ней могут возникнуть такие в н у т р е н н и е   н а п р я ж е н и я, которые начнут разрушать ее, частично или полностью нарушая сплошность пленки и тем самым, уменьшая или полностью устраняя ее защитные свойства. Это наблюдается у пленок, имеющих соотношение $V_{ок}/V_{Me} > 2,5$.

Таким образом, ориентировочно считают, что достаточно хорошими защитными свойствами могут обладать лишь пленки на металлах, удовлетворяющие условию:

$$1 < V_{ок} / V_{Me} < 2,5$$

Образующиеся на поверхности металлов сплошные пленки продуктов коррозии не прекращают взаимодействия металла с окислителем. Металл или окислитель, либо и металл, и окислитель могут растворяться в пленке с одновременной ионизацией:

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$$

$$O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$

При этом ионы и электроны перемешаются в кристаллической решетке продукта коррозии. Следует помнить, что ионы O^{2-} стабильны только в кристаллах благодаря дополнительному электростатическому взаимодействию с кристаллической решеткой.

2.3. Кинетика химической коррозии металлов

Термодинамика дает возможность определить, насколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия, то есть позволяет установить возможность протекания коррозии. Однако она в большинстве случаев не дает ответа на весьма важный и с теоретической, и с практической стороны вопрос: с какой скоростью будет протекать термодинамически возможный процесс коррозии. Рассмотрением этого вопроса, а также изучением влияния различных факторов на скорость коррозии и характер коррозионных разрушений металлов занимается кинетика коррозионных процессов.

Скорость химической коррозии металлов определяют количественно, наблюдая во времени τ какую-либо подходящую для этих целей величину Y: это может быть глубина проникновения коррозионного разрушения в металл П, толщина образующейся на металле пленки продуктов коррозии h, изменение массы металла *m*, изменение объема реагирующего с металлом газа V, изменение механических свойств металла, например, предел прочности σ,

электрическое сопротивление металла R и др. Зависимости этих показателей от времени могут быть выражены графически.

Истинную скорость коррозии металла в момент времени τ_1 находят графическим дифференцированием кривой Y= f(τ). Для этого определяют тангенс угла наклона касательной кривой к оси абсцисс (рис. 2.3):

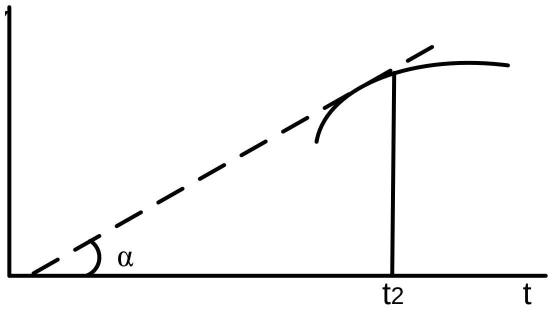


Рис. 2.3. Определение истинной скорости коррозии

Для количественного выражения средней скорости коррозии (за период времени τ) приняты показатели коррозии.

Глубинный показатель $К_п$ - средняя или максимальная глубина коррозионного разрушения металла П в единицу времени (например мм\год):

$$К_п = П/\tau$$

Показатель пригоден как для равномерной, так и неравномерной и местной коррозии и удобен для сравнения скоростей коррозии различных металлов. По величине этого показателя металлы делят на три группы:

а) металлы, скорость коррозии которых не превышает 0,15 мм/год (металлы обладают высокой коррозионной стойкостью, они могут быть использованы для изготовления ответственных деталей, например, клапанов, валов и поршней насосов, пружин);

б) металлы, скорость коррозии которых составляет от 0,15 до 1,5 мм/год (металлы могут применяться при изготовлении емкостей, трубопроводов, вентилей, болтов);

в) металлы, скорость коррозии которых больше 1,5 мм/год (такие металлы практически не используются, их можно применять только для неответственных изделий).

Показатель изменения массы - изменение массы образца в результате коррозии, отнесенное к единице площади поверхности металла S и к единице времени τ (например, г/(м^2 ч)).

Различают два вида этого показателя:

а) отрицательный показатель:

$$K^-_m = \Delta m_1 / (S \quad \tau),$$

где Δm_1 – убыль массы чистого металла за время испытаний (определяют после удаления продуктов коррозии с поверхности образца);

б) положительный показатель:

$$K^+_m = \Delta m_2 / (S \quad \tau),$$

где Δm_2 – увеличение массы образца за время испытаний (определяют массу образца с продуктами коррозии металла).

Объемный показатель коррозии:

$$K_{об} = \Delta V / (S \quad \tau).$$

Это объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа (например, кислорода) ΔV, приведенный к нормальным условиям (температура 0^{0}С, давление 1 атм) и отнесенный к единице поверхности образца и единице времени (с^{3}г/ (см ч)).

Механический показатель - изменение какого-либо показателя механических свойств металла за определенное время коррозионного процесса, выраженное в процентах. Это может быть, например, прочностной показатель:

$$K_\sigma = \Delta\sigma_в \quad 100 / \sigma_{в0} \text{ за время } \tau,$$

где $\Delta\sigma_в$ - изменение предела прочности металла при растяжении за время испытаний τ, $\sigma_{в0}$ - предел прочности металла при растяжении до испытаний.

Электрический показатель, например, показатель изменения электрического сопротивления K_R - применяется при исследовании коррозии тонкого листового материала или проволоки. Это изменение электрического сопротивления образца металла за определенное время коррозионного процесса, выраженное в процентах от начального значения электрического сопротивления:

$$K_R = \Delta R \quad 100 / R_0 \text{ за время } \tau,$$

где R_0 – электрическое сопротивление образца до испытания.

2.4. Рост пористой (незащитной) пленки

Процесс роста пористой (незащитной) пленки на поверхности корродирующего металла состоит из следующих отдельных стадий, протекающих последовательно:

1) перенос окислителя (например, кислорода) к поверхности раздела фаз металл - газ;

2) адсорбция окислителя на поверхности металла:

$$Me_{(т)} + O_{2(г)} \rightarrow Me_{(т)} \mid 2O_{(адс)}$$

3) реакция образования оксида:

$$mMe_{(т)} + mn\backslash 2O_{(адс)} \rightarrow mMe^{n+} + mn\backslash 2O^{2-} \rightarrow Me_mO_{mn\backslash 2}$$

4) если образовавшийся оксид при данной температуре летуч и частично или полностью возгоняется, то имеет место еще одна стадия – отвод продуктов коррозии из реакционной зоны.

Пленки, не образующие сплошного и плотного слоя (например, когда $V_{ок}/V_{Me}‹1$), не являются защитными, так как окисляющий газ сравнительно свободно может проникать через поры в пленке к поверхности металла (рис.2.4), адсорбироваться на ней и вступать с металлом в химическую реакцию, которая является наиболее заторможенной стадией процесса.

Скорость реакции в этом случае не зависит от толщины образующейся пленки и может быть выражена уравнением:

$$dh/d\tau = Kc \cdot C,$$

где h - толщина образующейся пленки продуктов коррозии металла, τ - время коррозии; K_c- константа скорости химической реакции; С - концентрация окислителя на поверхности металла, не зависящая от времени ($K_c \cdot C$=const).

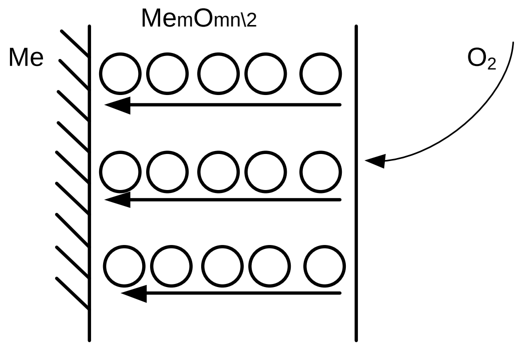


Рис. 2.4. Пленки, не образующие сплошного и плотного защитного слоя

После интегрирования этого уравнения выражение для скорости роста пленки продуктов коррозии принимает линейный вид:

$$h = k \cdot \tau.$$

Таким образом, рост пористой (незащитной) пленки контролируется скоростью химической реакции окисления металла (кинетический контроль) и протекает во времени по линейному закону.

2.5. Рост сплошной (защитной) пленки

Сплошные пленки продуктов коррозии на металлах, не имеющие дефектов, прочно связанные с металлом, являются защитными, т.к. затрудняют проникновение реагентов (металла и окислителя) друг к другу при их перемещении в слое оксида или другого соединения. Рост таких пленок сопровождается самоторможением процесса, т.е. уменьшением скорости коррозии по мере утолщения пленки.

Процесс роста сплошной оксидной пленки на металле состоит из следующих отдельных стадий, протекающих последовательно и параллельно (рис. 2.5):

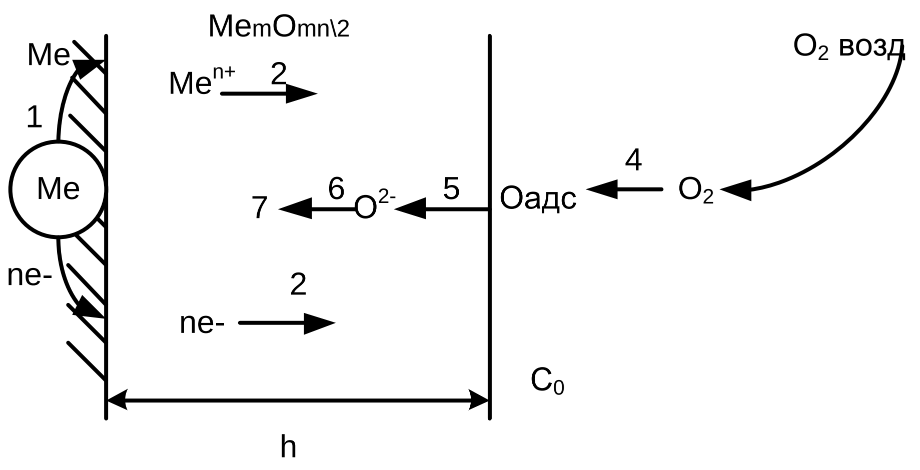


Рис.2.5. Схема образования сплошной оксидной пленки на поверхности металла

1. Переход металла в форме ионов и электронов из металлической фазы в оксид:

$$Me_{(тв)} \rightarrow Me^{n+} + ne$$

2. Перемещение ионов металла и электронов в слое оксида $Me_mO_{mn\backslash 2}$;

3. Перенос кислорода к поверхности раздела оксидная пленка-газ;

4. Адсорбция кислорода на поверхности оксидной пленки:

$$Me_mO_{mn/2(t)} + O_2 \longrightarrow Me_mO_{mn/2} \mid 2O_{(ads}$$

5. Ионизация адсорбированного кислорода:

$$O_{адс} + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$

6. Перемещение ионов O^{2-} в слое оксида.

7. Реакция образования оксида:

$$mMe_n{}^{n+}(t) + mn/O^{2-} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Me_mO_{mn/2}$$

Стадии 2 и 6 в этом сложном процессе окисления металла протекают параллельно, а остальные – последовательно. Установившаяся суммарная скорость этого сложного процесса, состоящего из ряда простых последовательных и параллельных стадий, определяется скоростью самой заторможенной последовательной реакции или наиболее быстрой.

Для тонких пленок рост пленки происходит по логарифмическому закону $h=k \ln(a \tau+b)$, где k, a, b – постоянные величины. Для толстых пленок степенной закон: $h^n=k_n \tau$, где $1 < n < 2$, k_n – постоянная величина.

2.6. Многослойные толстые пленки

Если металл образует с окислительным компонентом внешней среды при заданном давлении несколько устойчивых соединений, то соединение наиболее богатое металлом располагается ближе всего к поверхности металла, а соединение, содержащее наименьшее количество металла, находится ближе всего к окисляющей газовой фазе. В идеальном случае всякое такое соединение образует отдельный слой, внутри которого концентрация металла убывает от внутренней границы внутрь слоя.

Например:

$$Cu \mid Cu_2O \mid CuO \mid O_2$$

$$Fe \mid FeO \mid Fe_3O_4 \mid Fe_2O_3 \mid O$$

Рост толщины слоев происходит благодаря диффузии металла или окислителя, или обоих вместе за счет разности химических потенциалов, диффузионной проводимости и времени окисления. Но относительная толщина слоев не зависит от времени, т.е. соотношение толщин слоев есть постоянная величина.

2.7. Напряжения в защитных пленках и разрушение пленок

В образующихся на металлах защитных пленках продуктов коррозии могут возникать механические напряжения:

1) внутренние сжимающие напряжения, появляющиеся при росте защитной пленки, который происходит с увеличением объема пленки, так как $V_{ок}/V_{Me} > 1$ (рис. 2.6, а);

2) внутренние напряжения сжатия на неровной поверхности метала, в результате которых образуются отрывающие усилия (рис.2.6, б);

3) внутренние напряжения, возникающие при изменении температуры в защитной пленке. Они появляются в результате различия коэффициентов линейного и объемного теплового расширения металла и материала пленки. Особенно эти расширения заметны при резком охлаждении металла, подвергшегося газовой коррозии. Для сравнения приведены линейные коэффициенты теплового расширения металлов и оксидов, $a_t \cdot 10\text{-}6$, град$^{-1}$

Al	Al_2O_3	Fe	Fe_2O_3
22,9	8,0	11,2	13,4

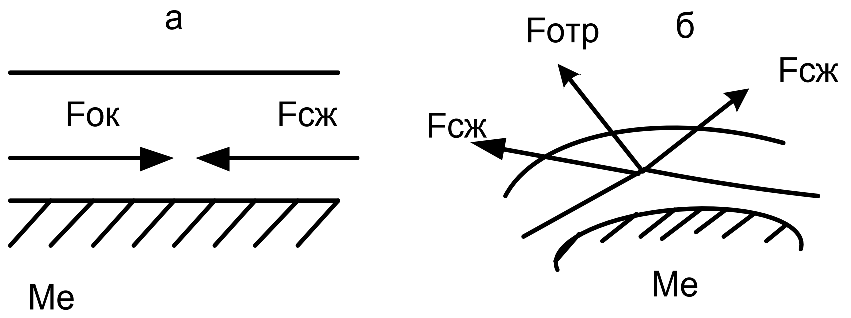


Рис. 2.6. Внутренние напряжения в оксидных пленках:

а - сжимающие, когда $V_{ок}/V_{Me} > 1$;

б - отрывающие, когда поверхность металла неровная

4) механические напряжения при работе детали в конструкциях (при ударах, переменных нагрузках и др.). Эти напряжения ухудшают сохранность защитных пленок на металле.

Все эти механические напряжения могут вызвать разрушение защитных пленок на металлах, что приведет к соответствующему ухудшению или полной потере их защитных свойств.

На сохранность защитных пленок на металлах влияют следующие факторы:

1. величина и характер внутренних напряжений и внешних механических нагрузок;

2. механические свойства защитных пленок, в первую очередь, их прочность и пластичность;

3) сцепление защитной пленки с поверхностью металла (адгезия);

4) разность линейных и объемных коэффициентов теплового расширения металлов и защитных пленок.

2.8.1. Температура

Температура очень сильно влияет на скорость процессов химической коррозии металлов. С повышением температуры процессы окисления металлов протекают значительно быстрее. Характер влияния температуры на скорость окисления металла определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции и коэффициента диффузии. Эти зависимости выражаются экспоненциальным законом (уравнение Аррениуса):

$$K = A \cdot e^{-E/RT},$$

где K - константа скорости или коэффициент диффузии; A и R -постоянные величины; E - энергия активации, T - абсолютная температура.

Графически эти зависимости представлены на рис. 2.8:

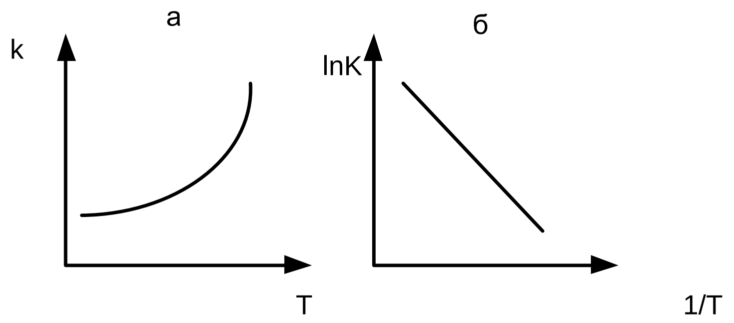


Рис. 2.8. Зависимости скорости химической реакции от температуры в координатах:

а) k=f(T) , б) lnk=f(1/T)

Характер этих зависимостей справедлив для процессов химической коррозии металлов, полностью или частично контролируемый протеканием химической реакции (кинетический контроль). Если с изменением температуры изменяется кинетический закон окисления металла, то вместо константы скорости реакции можно использовать температурную зависимость какого-либо показателя скорости коррозии, например, где больше $K_п$ или показатель изменения массы K_w.

Часто с изменением температуры изменяются структура и другие свойства металла или образующейся на нем пленки продуктов коррозии. При этом на прямой $\ln K = f(1/T)$ появляются изломы и ее отдельным участкам соответствуют разные значения энергии активации. Такая зависимость наблюдается, например, при окислении железа в интервале температур от 30 до 1100 °С.

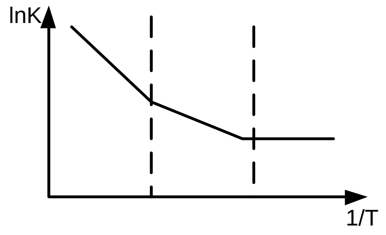


Рис. 2.9. Температурная зависимость скорости реакции при изменении свойств металла или пленки

2.8.2. Состав газовой среды

Влияние состава газовой среды на скорость коррозии металлов велико, оно специфично для разных металлов. Например, никель относительно устойчив в среде кислорода, паров воды, углекислого газа, но очень сильно корродирует в атмосфере сернистого ангидрида. Медь устойчива в атмосфере сернистого ангидрида, но быстро корродирует в атмосфере кислорода. Хром же обладает высокой устойчивостью во всех этих атмосферах.

На коррозию оказали особенно сильно влияние кислород, соединения серы и пары воды.

Атмосфера	Относительная скорость коррозии, стали при 900 °С, %
Чистый воздух	100
Чистый воздух + 2 % S02	118
Чистый воздух + 5 % Н2О	134
Кислород	200
Чистый воздух + 5 % Н2О+ 5 % S02	276

Насыщение воздуха парами воды увеличивает скорость коррозии стали в 2-3 раза. При наличии в газовой среде соединений серы часто подвергается межкристаллитной коррозии при температурах выше 1000 °С.

2.8.3. Давление газов

При снижении парциального давления окисляющего компонента ниже давления диссоциации образующегося соединения металл становится термодинамически устойчивым, и его окисление прекращается.

Если скорость окисления металла определяется скоростью поверхностной реакции, то скорость окисления пропорциональна корню квадратному из величины давления газа. Такая закономерность наблюдается, если газ воздействует на обнаженную поверхность металла, то есть в отсутствии защитной пленки. Более сложная зависимость наблюдается при

образовании защитной пленки и торможении общего процесса коррозии диффузией реагентов через пленку. Скорость коррозии зависит от концентрации дефектов в пленке.

2.8.4. Скорость движения газовой среды

Увеличение скорости движения газовой среды в какой-то степени эквивалентно повышению парциального давления окислителя в коррозионной среде. Поэтому зависимость скорости коррозии металла от скорости движения газовой среды аналогична зависимости скорости коррозии от давления газов.

2.8.5. Состав сплава

Защитные свойства образующейся пленки продуктов коррозии и, следовательно, коррозионная стойкость сплавов находятся в зависимости от их состава. Для газовой коррозии сплавов железа можно отметить следующее.

При температурах выше 800 °С с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления уменьшается. Сера, фосфор и никель не влияют на скорость окисления стали. Титан, медь, кобальт и бериллий заметно замедляют окисление стали, что связано с повышением защитных свойств окалины.

Хром, алюминий, кремний сильно замедляют окисление стали из-за образования высокозащитных оксидных пленок. Эти элементы широко применяются для легирования сталей в целях повышения их жаростойкости. При этом вводят хрома до 30 %, алюминия до 10 %, кремния до 5 %. Ванадий, вольфрам и молибден могут сильно ускорить процесс окисления стали при высоких температурах, при этом процесс часто носит катастрофический характер. Это связано с легкоплавкостью и летучестью образующихся соединений (оксидов).

2.8.6. Деформация металла

Предварительная деформация может влиять на окисление стали при повышенных температурах. Особенно ускоряется окисление на начальной стадии вследствие повышенной энергии металла и влияния на структуру, образующейся первичной оксидном пленки.

Растягивающие усилия могут ускорить протекание местной, в частности, межкристаллитной коррозии.

2.8.7. Характер обработки поверхности металла

Чем тщательнее обработана поверхность стали, тем меньше скорость ее окисления. Это обусловлено уменьшением истинной поверхности окисляющегося металла, а также лучшей сохранностью защитных пленок на ровной поверхности. К тому же уменьшение микрогетерогенности оксидной пленки на такой поверхности улучшает защитные свойства пленки.

2.8.8. Способы защиты металлов от газовой коррозии

Для защиты металлов от газовой коррозии применяют следующие способы:

1) стали легируют хромом, никелем;

2) термообработку заготовок ведут в защитной (восстановительной) атмосфере, например, в смеси азота с водородом;

3) используют защитные покрытия из сплавов железо-хром и железо-алюминий.

2.9. Химическая коррозия металлов в жидких неэлектролитах

К неэлектролитам, то есть к непроводящим электрический ток жидкостям, относятся, например, жидкий бром, расплавленная сера, а также многие органические вещества, в частности, органические растворители

(бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ и др.) жидкое топливо (нефть, бензин, керосин и др.), смазочные масла. Преобладающим механизмом коррозии металлов в жидких неэлектролитах является химический, то есть окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном химическом акте.

Суммарный процесс химической коррозии металлов в неэлектролитах, также как и в газах, может быть разделен на ряд стадий, каждая из которых определяет скорость процесса:

1) диффузия реагента (окислителя) к поверхности металла;
2) хемосорбция реагирующих частиц на металле;
3) химическая реакция реагента коррозионной среды с металлом;
4) десорбция продуктов реакции с поверхности металла;
5) диффузия продуктов реакции от металла в объем неэлектролита.

Если стадия 3 приводит к образованию пленки продуктов коррозии металла, то последующие стадии 4 и 5 могут отсутствовать, и происходит самоторможение процесса во времени из-за трудности осуществления стадии 1. В зависимости от растворимости и защитных свойств образующейся пленки продуктов коррозии могут устанавливаться кинетический, диффузионный или смешанный диффузионно-кинетический контроль процесса.

Жидкий бром химически взаимодействует со многими металлами при комнатной температуре, заметно разрушает углеродистую сталь и титан, меньше - никель. Расплавленная сера химически весьма активна и реагирует почти со всеми металлами, сильно разъедает медь, олово, свинец, меньше - углеродистую сталь и титан, незначительно - алюминий.

Входящие в состав жидкого топлива углеводороды и органические растворители в чистом виде и при отсутствии воды неактивны по отношению к металлам и не разрушают их. Коррозионно-активными их делают различные примеси. Например, высокую коррозионную активность нефти сообщают растворённые в нем сернистые соединения: меркаптаны, сероводород, сера. Попадание в неэлектролиты воды значительно активирует действие примесей и

вызывает, особенно в присутствии солей и кислот, интенсивное протекание электрохимической коррозии металлов, т.е. изменяется механизм коррозионного процесса.

Борьбу с химической коррозией металлов в жидких неэлектролитах ведут путем подбора устойчивых в данной среде металлов и сплавов (например, алюминий и его сплавы в крекинг-бензине) или нанесением защитных покрытий (например, покрытия стали алюминием для сероводородсодержащих сред).

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Это наиболее часто встречающийся вид коррозии. Примерами электрохимической коррозии являются ржавление металлических изделий и конструкций в атмосфере, разрушение корпусов судов и гидротехнических сооружений в морской и речной воде, коррозия оборудования, соприкасающегося с растворами кислот, щелочей и солей и др.

Электрохимическая коррозия металлов – это окислительно-восстановительный процесс взаимодействия металлов с коррозионной средой (раствором электролита), при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте, а в несколько стадий, чисто на различных участках поверхности металла, причем скорости реакций зависят от величины электродного потенциала металла.

3.1. Электродные потенциалы

Термодинамическая вероятность протекания коррозии зависит от наличия электродного потенциала металла. Различают обратимые и необратимые электродные потенциалы.

Обратимый потенциал возникает на поверхности металла при погружении его в раствор своей соли за счет окисления и восстановления самого металла. То есть при взаимодействии металла с электролитом фазовую

границу металл-раствор пересекают только ионы металла. При этом, по теории Фрумкина, одновременно протекают два сопряженных процесса:

1) анодный или окислительный процесс - переход ионов металла в раствор с образованием гидратированных ионов:

$$Me + mH2O \rightarrow Men+mH2O + ne-$$

2) катодный или восстановительный процесс - разряд ионов из раствора с выделением на поверхности металла нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла:

$$Men+mH2O + ne- \rightarrow Me + mH2O$$

Эти процессы иллюстрирует рис. 3.1. Скорость электродных процессов определяется числом ионов, переходящих из фазы в фазу через единицу поверхности в единицу времени и выражается силой тока I.

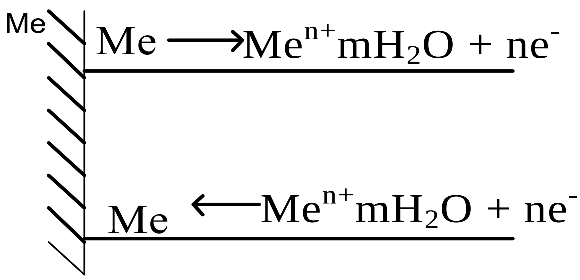


Рис. 3.1. Схема установления обратимого потенциала

Преобладание того или иного процесса определяется уравнением потенциальной энергии катионов в узлах кристаллической решетки металла и в окружающем электролите. От этого зависит и знак потенциала, который приобретает поверхность металла.

1. Если энергия гидратации ионов (U2) достаточна для разрыва связи между ионами металла и электронами (U1), то ионы металла переходят в раствор. Преобладает анодный процесс. При этом на поверхности металла остается эквивалентное число электронов; поверхность металла приобретает отрицательный заряд (отрицательный потенциал) (рис. 3.2, а).

2. Если же энергия связи в кристаллической решетке металла (U1) больше энергии гидратации (U2), то происходит разряд катионов металла на

поверхности электрода. Преобладает катодный процесс. В результате поверхность металла заряжается положительно, то есть приобретает положительный потенциал (рис. 3.2, б).

В обоих случаях в первый момент преобладает прямой процесс (окисление металла в случае 1 или восстановление его в случае 2). Однако постепенно на границе раздела фаз металл-электролит образуется двойной электрический слой. Он препятствует протеканию прямого процесса и облегчает обратный процесс (восстановление в случае 1 и окисление металла в случае 2). Когда уровни энергии ионов металла на поверхности электрода и в растворе становятся одинаковыми (U1=U2), то устанавливается динамическое равновесие: анодный и катодный процессы протекают с одинаковыми скоростями, но изменения массы металла не происходит.

Установившийся при этом обратимый (равновесный) электродный потенциал металла зависит от природы металла, раствора, температуры и активности ионов металла в растворе. Его можно вычислить по уравнению Нернста, которое он предложил в 1898 году в возрасте 24 лет:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me} = E^0 + \frac{0,59}{n} \lg a_{Me},$$

где E^0 – стандартный обратимый потенциал металла (по отношению к потенциалу водородного электрода); R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; n - степень окисления металла; F - число Фарадея; a_{Me} - активность ионов металла в растворе:

$$a_{Me} = m_{Me}{}^{n+} \quad \gamma,$$

$m_{Me}{}^{n+}$ - молярная концентрация ионов металла; γ – коэффициент активности.

В выражении для E вторая часть тождества приведена для температуры 25 °C после подстановки всех констант.

Абсолютные значения стандартных потенциалов до сих пор не удалось определить экспериментально и вычислить теоретически.

а б

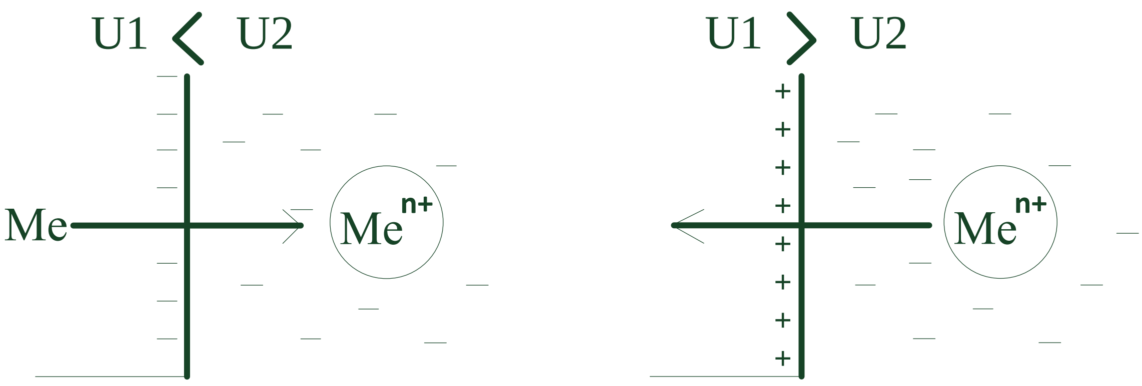


Рис. 3.2. Образование отрицательного (а) и положительного (б) обратимых потенциалов металла

В связи с этим их определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю при любых температурах и в любых растворителях.

Значения стандартных электродных потенциалов металлов, определенные относительно водородного электрода, можно найти в различных справочниках. Это так называемый ряд напряжений металлов. Для наиболее распространенных металлов значения обратимых потенциалов составляют:

Металлы	Mg	A1	Zn	Cr	Fe	Sn	H	Cu
E°, В	-2,37	-1,66	-0.76	-0,74	-0,44	-0,14	0	+0,34

← возрастание реакционной активности

Более отрицательные значения потенциалов соответствуют более реакционноактивным металлам. Этот ряд напряжений позволяет предположить, как будет вести себя металл при контакте с другим металлом. Из двух металлов, составляющих гальванический элемент, анодом (растворяющимся электродом) является более активный в ряду напряжений (имеющий более отрицательный потенциал) при условии, что активности обоих ионов в растворе равны единице. Например, в элементе, состоящем из железа и меди, железо будет служить анодом, а медь - катодом.

В практических условиях обратимые потенциалы металлов устанавливаются редко. Это связано со следующими факторами:

1) электролиты содержат чаще всего не только ионы того же металла, но и ионы других металлов, растворенные газы и др.;

2) активности ионов в равновесии с металлами сильно изменяются в зависимости от внешних условий: состава, концентрации, температуры среды и др.;

3) некоторые металлы склонны к образованию пассивных поверхностных пленок, особенно в окислительных средах, эти пленки сдвигают потенциалы металлов в положительную сторону.

Все это способствует тому, что в реальных условиях на металле устанавливается неравновесный или необратимый потенциал. Потенциал металла становится необратимым, если в процессе обмена участвуют не только ионы данного металла, но и другие ионы или молекулы. В этом случае анодный процесс (окисление) осуществляется с участием в основном ионов метала, а катодный процесс (восстановление) - с участием в основном других веществ (деполяризаторов). На анодных участках непрерывно идет процесс растворения металла, то есть коррозия. Рис. 3.3 иллюстрирует установление необратимого потенциала на поверхности корродирующего металла.

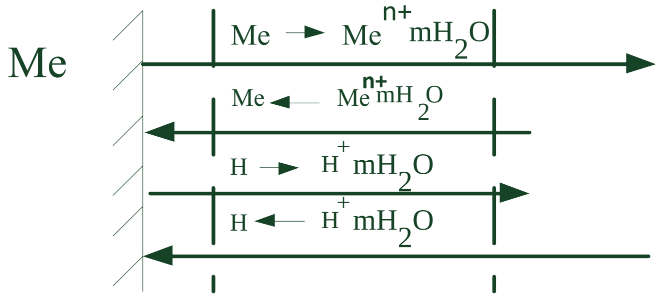


Рис. 3.3. Схема установления необратимого потенциала металла

Длина стрелок на рис. 3.3 характеризует долю (вклад) данного процесса в общий процесс.

Итак, при установлении на поверхности металла необратимого потенциала протекают в основном два электродных процесса:

1) анодный - образование сольватированных (гидратированных) ионов металла в электролите с оставлением эквивалентного числа электронов на поверхности металла:

$$Me + mH_2O \rightarrow Me^{n+}mH_2O + ne^-$$

2) катодный - ассимиляция (поглощение) электронов каким-либо веществом или ионом (кроме ионов данного металла), или деполяризатором, способным к восстановлению по схеме:

$$ne^- + D \rightarrow [D \;\; ne^-]^{n-}$$

Следует отметить, что и ионы металла способны восстанавливаться в катодном процессе, и деполяризатор может окисляться в анодном процессе. Однако доля этих процессов значительно меньше указанных выше процессов.

Устойчивое во времени значение необратимого электродного потенциала металла, соответствующее равенству сумм скоростей анодных и катодных процессов, называется стационарным потенциалом металла.

К необратимым электродным потенциалам относятся потенциалы многих металлов в растворах собственных ионов (железа, алюминия, магния, хрома, титана и др.) и потенциалы почти всех металлов в растворах чужеродных ионов, в которых в большинстве случаев они и находятся. Значения необратимых потенциалов металлов нередко сильно отличаются от значений обратимых потенциалов.

Для предсказания электрохимического поведения металлов в реальных условиях удобнее пользоваться не рядом напряжений, а электрохимическим (или гальваническим) рядом.

Металл	Mg	Al	Zn	Fe
Обратимый потенциал, В	-2,37	-1,66	-0,76	-0,44
Необратимые потенциалы, В:				
в 3 % растворе хлорида натрия	- 1,60	-0,60	-0,83	-0,50
в 7 % растворе сульфата натрия	-1,36	-0,47	-0,81	-0,50
в почве	-1,20	-0,40	-0,70	-0,25

Здесь металлы, а также их сплавы расположены в соответствии с их необратимыми потенциалами, измеряемыми в данной среде. Например, ниже приведен электрохимический ряд металлов, контактирующих с морской водой (потенциалы возрастают слева направо, соответственно возрастает сопротивление металлов коррозии в данной среде):

магний ‹ магниевые сплавы < цинк < алюминиевые сплавы < малоуглеродистая сталь <чугун < нержавеющая сталь (активная) <свинец< олово < бронза < латунь < медь < титан < нержавеющая сталь (пассивная).

Для каждой коррозионной среды существует специфический гальванический ряд, а относительное положение металлов в этих рядах может меняться в зависимости от среды.

Знание электрохимического (гальванического) ряда напряжений в известной мере позволяет управлять коррозионными процессами. В коррозионной среде при контакте разнородных металлов металл, имеющий более положительный потенциал, ускоряя катодный процесс, способствует усиленной коррозии партнера.

В практике очень часто встречается контакт разнородных металлов в различных конструкциях, например, резервуары с трубопроводами, металлы с металлическими покрытиями.

Часто контактные пары создаются умышленно для защиты от коррозии особенно ценных конструкций, погруженных в почву или в природные воды. Для этого к стальным изделиям присоединяют сплавы из магния, цинка, алюминия. Это так называемые протекторы, а сам метод называется

протекторной защитой. Протекторы выполняют роль корродирующих анодов.

3.2. Микрокоррозионные элементы

Необходимым условием для протекания электрохимической коррозии является контакт металла с электролитом. В этом случае процесс коррозии металла подобен процессу, протекающему в гальваническом источнике тока (батарейке для карманного фонаря). Такой элемент состоит из двух электродов - угольного катода и цинкового анода, которые разделены электролитом, обычно раствором хлорида аммония (рис. 3.4).

Лампочка, соединенная с обоими электродами, горит, пока в цепи протекает электрический ток. Он возникает за счет реакций, идущих на электродах: на катоде идет восстановление компонентом электролита, на аноде - окисление цинка, то есть образование ионов цинка и переход их в электролит. Чтобы эти процессы протекали, необходимо замкнуть электрическую цепь.

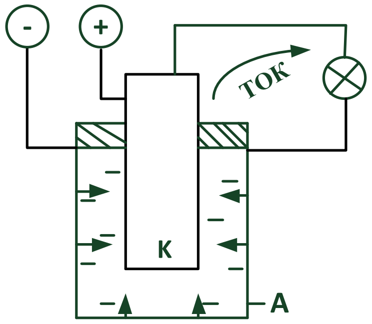


Рис. 3.4. Схема гальванического источника тока

Короткое замыкание электродов элемента (без лампочки) ведет к быстрому нарушению и перфорации цинкового корпуса в течение нескольких часов, а при разомкнутой цепи цинковый корпус элемента может сохраняться годами.

Однако растворение цинка в этом элементе может происходить и при разомкнутой цепи. Ведь батарейки портятся при длительном хранении. В этом случае разрушение анода (корпуса) ускоряется присутствием в цинке

мельчайших примесей (микрокатодов). Они играют основную роль в процессе его электрохимической коррозии.

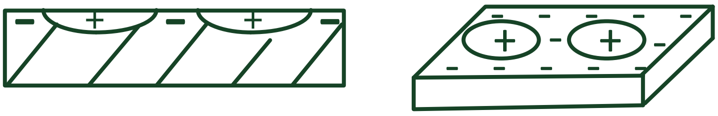


Рис. 3.5. Катодные примеси в металле

В большинстве практических случаев электрохимической коррозии анодный и катодный процессы сосредотачиваются на более или менее постоянных участках корродирующей поверхности, что приводит к неравномерному или местному характеру разрушения металла. Эти отличающиеся по своим физическим и химическим свойствам участки корродирующей поверхности металла, на которых происходят анодный или катодный процессы, являются в зависимости от их размеров короткозамкнутыми макрогальваническими (имеющими размеры, хорошо различимые невооруженным глазом) или микрогальваническими (обнаруживаемыми лишь при помощи микроскопа) элементами.

Таким образом, процесс электрохимической коррозии напоминает работу гальванического элемента, в котором отрицательный электрод (например, цинк) растворяется, когда он соединен проводником со вторым электродом, на котором восстанавливаются какие-либо другие ионы (например, таким электродом может служить медь). Поэтому электрохимическую коррозию металлов можно рассматривать как результат работы большого числа коррозионных гальванических элементов на корродирующей поверхности металла, соприкасающейся с электролитом.

а б в

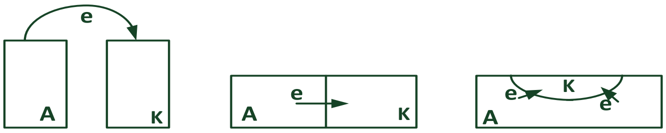


Рис. 3.6. Гальванический элемент (а), модель коррозионного элемента (б) и коррозионный элемент (в)

В принципе, поверхность любого металла состоит из таких коррозионных гальванических элементов, коротко замкнутых через основной металл. Эти микрокоррозионные элементы начинают функционировать только при контакте металла с электролитом. Со временем это приводит к коррозионному разрушению металла.

Причин возникновения на металле микрокоррозионных элементов много. Их можно разделить на три группы: причины, связанные с самим металлом, коррозионной средой и физическими условиями процесса.

Неоднородность корродирующего металла:

а) макро- и микровключения (включения с более положительным значением потенциала являются катодами);

б) продукты коррозии (участки металла под пленкой продуктов коррозии являются анодами);

в) макро- и микропоры в оксидной пленке (участки металла в порах являются анодами);

г) деформации, механические напряжения (более напряженные и более деформированные участки являются анодами).

Неоднородность коррозионной среды (электролита):

а) различие в pH (участки металла, соприкасающиеся с раствором, имеющим меньшее значение pH, являются катодами);

б) различие в концентрации собственных ионов данного металла в электролите (участки металла, соприкасающиеся с более разбавленным раствором, являются анодами);

в) различие в концентрации нейтральных солей в электролите (участки металла, соприкасающиеся с более концентрированными растворами солей с активными ионами, являются анодами, а с растворами пассивирующих солей - катодами);

г) различие в концентрации кислорода и других окислителей (участки металла, соприкасающиеся с раствором с большей концентрацией кислорода или другого окислителя, являются катодами).

Неоднородность физических условий, в которых находятся различные участки поверхности металла и объемы коррозионной среды:

а) различие температур (более нагретые участки металла являются анодами);

б) неравномерное облучение (более интенсивно облучаемые участки поверхности металла являются анодами);

в) неравномерное наложение внешнего электрического поля (участки металла, где положительные заряды (катионы) выходят в электролит, являются анодами).

3.3. Механизм электрохимической коррозии металлов

При электрохимической коррозии металлов одновременно протекают три основных процесса:

1) анодный - процесс перехода ионов металла в электролит с образованием гидратированных ионов и с оставлением соответствующего числа некомпенсированных электронов на поверхности анодных участков металла (окисление металла):

$$Me + mH_2O \rightarrow Me^{n+}mH_2O + ne^-$$

2) катодный – ассимиляция (поглощение) этих образовавшихся некомпенсированных электронов ионами или молекулами, содержащимися в электролите (деполяризаторами), способными к восстановлению на катодных участках поверхности металла по обобщенной схеме:

$$ne^- + D \rightarrow [D\ \ ne^-]^{n-}$$

3) процесс протекания электронов по металлу от анодных участков к катодным, а также соответствующее перемещение катионов и анионов в электролите, т.е. возникает электрический ток.

Принципиальная схема электрохимического коррозионного процесса.

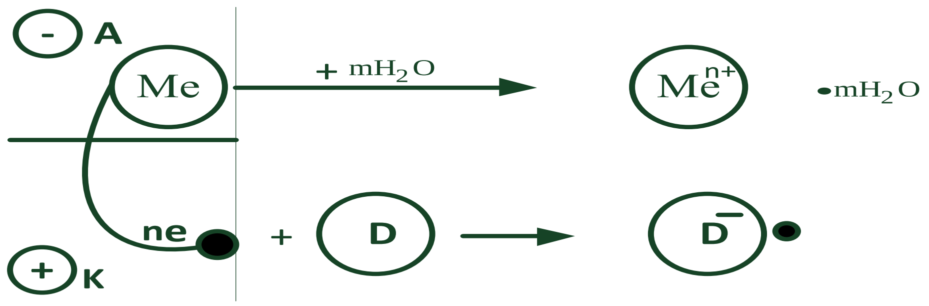


Рис. 3.7. Схема коррозионного процесса

Анодный и катодный процессы электрохимической коррозии протекают сопряженно, то есть они взаимосвязаны. При переходе одного иона железа в раствор два освободившиеся электрона, оставшиеся в металле, участвуют в реакции восстановления деполяризатора. Скорости анодного и катодного процессов связаны законом электронейтральности металла. Если по каким-либо причинам снятие электронов в катодном процессе будет заторможено, то и анодный процесс ионизации металла замедлится.

Для электрохимического коррозионного процесса характерны следующие особенности:

1. Подразделение общего процесса на два одновременно протекающих, но в значительной степени независимых электродных процесса: анодный и катодный. Возможность разделения процесса на два сопряженных в большинстве случаев облегчает протекание коррозии. При этом окислитель играет лишь роль деполяризатора, отнимающего электроны у металла и обеспечивающего переход металла в ионное состояние, но не вступает с ним при этом в химическое соединение (правда, в дальнейшем могут протекать вторичные процессы с образованием вторичных продуктов коррозии металла).

2. Зависимость кинетики двух электродных процессов, а следовательно, и скорости коррозии в соответствии с законами электрохимической кинетики от величины электродного потенциала металла: смещение потенциала металла в положительную сторону (например, в результате поляризации от внешнего источника тока) обычно облегчает анодный процесс и затрудняет катодный

процесс. Смещение потенциала в отрицательную сторону, наоборот, ускоряет катодный процесс и тормозит анодный.

Принципиальная возможность протекания процесса электрохимической коррозии металла определяется соотношением обратимого потенциала металла и обратимого потенциала катодного процесса (восстановления деполяризатора) в данных условиях. Самопроизвольное протекание процесса электрохимической коррозии металла возможно, если выполняется условие:

$$(E_а)_{обр} = (E_{Me})_{обр} < (E_к)_{обр} ,$$

то есть для электрохимической коррозии металла необходимо присутствие в электролите окислителя (деполяризатора), обратимый окислительно-восстановительный потенциал которого положительнее обратимого потенциала металла в данных условиях.

3. Возможность сосредоточения (локализации) электродных процессов на различных участках поверхности корродирующего металла, где их протекание облегчено. При этом собственно коррозия (разрушение металла) идет преимущественно на анодных участках поверхности корродирующего металла.

3.4.Вторичные реакции при электрохимической коррозии

Анодная реакция ионизации металла и катодная реакция ассимиляции электронов деполяризаторами являются первичными процессами электрохимической коррозии, а их продукты (ионы металла и продукт восстановления деполяризатора) - первичными продуктами коррозии. Кроме того, возможно протекание вторичных процессов - взаимодействие первичных продуктов коррозии друг с другом или с электролитом или с растворенными в нем газами. При этом образуются вторичные труднорастворимые продукты коррозии, которые отлагаются на поверхности металла в виде пленок.

Для железа характерны следующие реакции:

1) в растворе ионы металла могут вступить в реакцию с ионами OH^-, являющимися продуктом катодной реакции:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

2) если процесс идет в воздушной среде, то гидроксид железа (II) окисляется кислородом воздуха в гидроксид железа (III):

$$4\ Fe(OH)_2 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ Fe(OH)_3$$

3) гидроксид железа (Ш) нестабилен и разлагается, образуя гидратированный оксид красно-коричневого цвета:

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3\ \ H_2O + 2\ H_2O$$

4) если количества кислорода недостаточно для полного окисления $Fe(OH)_2$, то образуется магнетит Fe_3O_4, черного цвета, состоящий из Fe_2O_3 и FeO:

$$6\ Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + 6\ H_2O$$

Образование гидратированных оксидов на поверхности стали называется ржавлением, а продукты коррозии железа - ржавчиной. То есть ржавчина - это продукт электрохимической коррозии железа и его сплавов, состоящий, главным образом, из гидратированных оксидов. Часто на стали присутствует несколько слоев продуктов коррозии. По составу самый глубокий из них соответствует FeO, затем по порядку следуют черный магнетит Fe_3O_4 H_2O и наружный слой, состоящий из Fe_2O_3*H_2O. Такое строение слоя продуктов коррозии объясняется затрудненным доступом кислорода к более глубоким слоям ржавчины.

Аналогичные реакции могут протекать и с участием ионов других металлов.

1) образование гидроксидов:

$$Al^{3+}\ \ H_2O + 3\ OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + m\ H_2O$$

$$2\ Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O$$

$$Br^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Br(OH)_2$$

2) образование труднорастворимых солей:

$$3\ Fe^{2+} + 2\ PO^{3-}{}_4 \rightarrow Fe_3(PO_4)_2$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$$

$$Fe^{2+} + 2F \rightarrow FeF_2$$

Пленки вторичных труднорастворимых продуктов коррозии металлов обладают большими или меньшими защитными свойствами и часто придают металлу повышенную коррозионную стойкость (например, алюминий и цинк - в нейтральных растворах, свинец - в серной кислоте, железо и магний - в крепкой фтористоводородной кислоте и др.). Ржавчина на стали также обладает некоторыми защитными свойствами.

3.5. Анодный процесс электрохимической коррозии

Уже говорилось, что электрохимическая коррозия металлов является сложным процессом, но собственно разрушение (коррозия) самого металла реализуется в анодном процессе ионизации металла. Все анодные реакции, протекающие с участием ионов металла и водного раствора, не содержащего комплексообразующих и осаждающих анионов (за исключением ионов гидроксила), можно представить в виде общих уравнений:

$$\mathbf{Me \rightarrow Me_{(водн)} + ne}$$

$$\mathbf{Me + nH_2O \rightarrow Me(OH)_{n\,(т)} + nH^+ + ne}$$

$$\mathbf{Me + nOH^- \rightarrow Me(OH)_{n\,(т)} + ne}$$

$$\mathbf{Me + nH_2O \rightarrow MeO^{n-}_{n\,(водн)}) + 2\,nH^+ + ne}$$

$$\mathbf{Me + nOH^- \rightarrow MeO^{n-}_{n} * mH_2O + 2\,nH^+ + ne}$$

Здесь $Me^{n+}_{(водн)}$ и MeO^{n-}_{n} - растворимые в воде катионы и оксианионы, ассоциированные с соответствующим количеством молекул воды; $Me(OH)_{n(т)}$ - слаборастворимый твердый гидроксид, способный гидратироваться или терять молекулы воды с образованием трехмерных или полимерных оксидов или гидроксидов.

Пурбэ предложил представлять термодинамические данные, касающиеся электрохимического и коррозионного поведения металлов в водных средах, в форме компактных диаграмм в координатах потенциал металла - pH среды. Такие диаграммы составлены для большинства распространенных металлов. Они наглядно показывают условия (E, pH) при которых металл термодинамически устойчив либо может реагировать, образуя ионы, оксиды и

комплексные соединения. Диаграммы состоят из областей, разграниченных кривыми, характеризующими определенные равновесия:

1) горизонтальные – с участием электронов;

2) вертикальные – с участием ионов H^+ и OH^-;

3) наклонные – с участием электронов, ионов H^+ и OH^-.

Положение этих кривых равновесия на диаграмме зависит от активности ионов металла, H^+ и OH^-, а также активности других ионов. На рис. 3.8 представлены диаграммы Пурбэ для системы алюминий – вода (рис. 3.8а), и для системы железо – вода (рис. 3.8б). Рассмотрим каждую из них.

а б

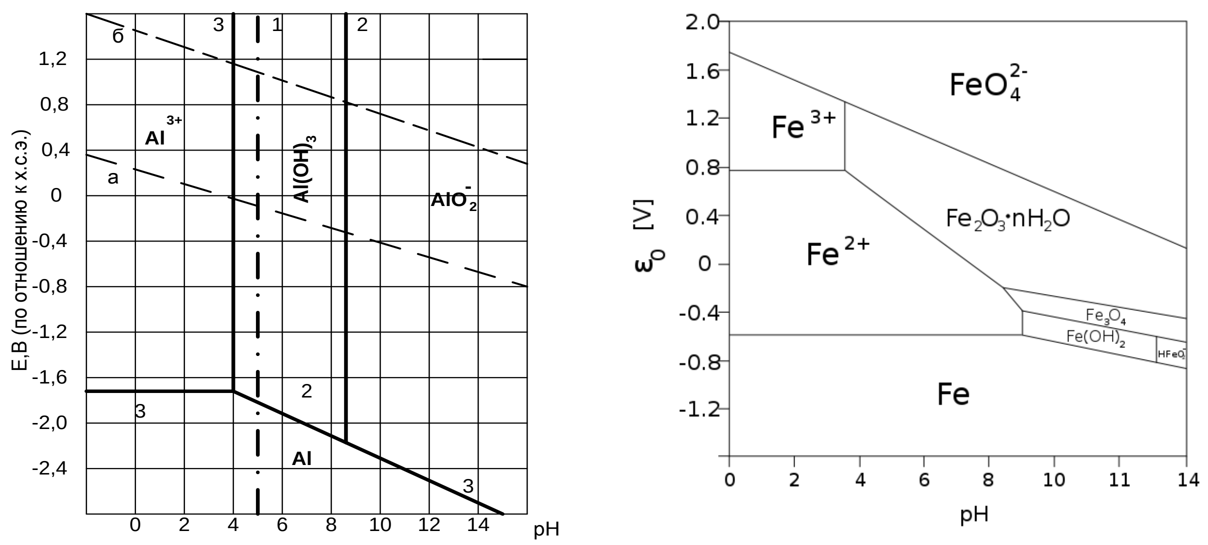


Рис. 3.8. Диаграммы Пурбэ для систем алюминий – вода и железо - вода

Каждой области на диаграмме алюминий-вода соответствует одно термодинамически устойчивое состояние. Так, в области, расположенной в нижней части диаграммы, наблюдается это состояние металла (область А). Здесь металлический алюминий термодинамически устойчив и не подвержен коррозии.

Области в левой части диаграммы выше линии 1 (область Б) соответствуют термодинамически устойчивому состоянию алюминия в виде иона Al^{3+} в растворе. Металлический алюминий, находящийся в условиях, отвечающих какой-либо точке этой области, термодинамически неустойчив и будет с той или иной скоростью корродировать с образованием иона Al^{3+}.

Средняя область диаграммы выше линии 2 (область В) соответствует твердому оксиду Al_2O_3 или твердому гидроксиду $Al(OH)_3$. Алюминий, находящийся в какой-либо точке этой области, также термодинамически неустойчив, но будет корродировать с образованием защитной пленки Al_2O_3 или $Al(OH)_3$, которая тормозит протекание процесса.

Область в правой части диаграммы выше линии 3 (область Г) соответствует термодинамически устойчивому состоянию алюминия в виде иона AlO^{2-} в растворе. В условиях какой-либо точки этой области алюминий корродирует, превращаясь в соответствующий алюминат. Линии 4 и 5 отвечают равновесиям соответствующих продуктов коррозии алюминия.

Ниже приведем схемы равновесия для соответствующих кривых.

1) $\mathbf{Al \rightarrow Al^{3+} + 3\ e}$

2) $\mathbf{2\ Al + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ H^+ + 6\ e}$

3) $\mathbf{Al + 2\ H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4\ H^+ + 3\ e}$

4) $\mathbf{2\ Al^{3+} + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ H^+}$

5) $\mathbf{Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\ AlO_2^- + 2\ H^+}$

Аналогичные реакции можно записать для гидратированной формы оксидов.

На диаграмме имеются также две наклонные линии а и б. Они характеризуют электрохимические равновесия воды с продуктами ее восстановления и окисления:

$$\mathbf{a)\ H_2 \leftrightarrow 2\ H^+ + 2e}$$

$$\mathbf{b)\ 2\ H_2O \leftrightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4e}$$

Область, заключенная между линиями а и б, является областью термодинамической устойчивости воды. При потенциалах, лежащих выше этой области, вода окисляется, а ниже - восстанавливается. При обратимых потенциалах алюминия, которые отрицательнее потенциалов, соответствующих линии б, термодинамически возможна коррозия с кислородной деполяризацией, а для тех, которые отрицательнее потенциалов, соответствующих линии а, может идти коррозия с водородной деполяризацией.

Таким образом, с помощью соответствующих диаграмм Пурбэ можно определить термодинамическую возможность коррозии, возможный катодный процесс и ожидаемые продукты коррозии металла.

3.6. Катодные процессы при электрохимической коррозии

Процессы катодной деполяризации могут осуществляться с участием различных соединений:

1. с ионами:

$$H_3O^+ + e \rightarrow H + H_2O \rightarrow H_2 + H_2O$$

$$Cu^{2+} \; mH_2O + e \rightarrow Cu^+ \, mH_2O$$

$$Cu^+ \; mH_2O + e \rightarrow Cu + mH_2O$$

$$S_2O^{2-}{}_8 + 2e \rightarrow S_2O^{4-}{}_8 \rightarrow 2\,SO^{2-}{}_4$$

$$NO_3^- + 3\,H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O$$

$$2HNO_2 + 4\,H^+ + 4e \rightarrow H_2N_2O_2 + 2\,H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7H_2O$$

2. с нейтральными молекулами:

$$O_2 + 4\,e + 2\,H_2O \rightarrow 4\,OH^-$$

$$H_2O_2 + 2\,e \rightarrow 2\,OH^-$$

$$Cl_2 + 2\,e \rightarrow 2\,Cl^-$$

3. с нерастворимыми пленками:

$$CuO + 2e + H_2O \rightarrow Cu + 2\,OH^-$$

$$Fe_3O_4 + 2e + H_2O \rightarrow 3\,FeO + 2\,OH^-$$

$$Fe(OH)_3 + e \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$$

4. с органическими соединениями:

$$R + 2e + H+ \rightarrow RH2 + H2O$$

$$R + 2e + 2H+ \rightarrow RH2.$$

Обратимые окислительно-восстановительные потенциалы катодных реакций $(E_к)_{обр}$ выражаются уравнением:

$$(E_к)_{обр} = (E_к)^0{}_{обр} + RT/nF*\ln a^p{}_{ок}/a^q{}_В \;,$$

$(E_к)^0_{обр}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции при $a^p_{ок}/a^q_в = 1$; $a_{ок}$ и $a_в$ – активности восстановителя и окислителя; p и q – стехиометрические коэффициенты в уравнении.

Наибольшее значение в электрохимической коррозии металлов имеют водородная и кислородная деполяризации, когда деполяризаторами служат, соответственно, протон водорода и кислород.

3.6.1. Кислородная деполяризация

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в воздушной атмосфере (оборудование заводов на открытых площадках), соприкасающиеся с водой и с нейтральными растворами солей, находящиеся в грунте. Процессы коррозии с кислородной деполяризацией наиболее распространены в природе.

В общем виде процесс коррозии с кислородной деполяризацией идет по схеме:

$$\mathbf{Me_{(т)} + n/2\ H_2O(ж) + n/4\ O_{2(г)} \rightarrow Me(OH)n_{(т)}}$$

Или

$$\mathbf{Me(т) + mn/4\ O_2(г) \rightarrow Me_m\, O_{mn/2}(т)}$$

Например, коррозия железа:

$$\mathbf{Fe + H_2O + O_2 \rightarrow Fe(OH)_2}$$

Самопроизвольное протекание процесса коррозии металла возможно, если $(E_{Me})_{обр} < (E_{O2})_{обр}$. Так как значения $(E_{O2})_{обр}$ весьма положительны (для pH 0,7 и 14 они составляют, соответственно 1,218; 0,805 и 0,381 В), для металлов обратимые потенциалы в большинстве своем отрицательны (для железа, например, -0,44 В), то процесс коррозии с кислородной деполяризацией имеет высокую термодинамическую вероятность.

Катодный процесс кислородной деполяризации включает следующие последовательные стадии:

1) растворение кислорода воздуха в электролите;

2) перенос растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения раствора (за счет конвекции или перемешивания);

3) дифузия кислорода к катодным микроучасткам поверхности металла;

4) ионизация кислорода:

а) в нейтральных и щелочных электролитах

$$\mathbf{O_2 + 2\,H_2O + 4\,e \rightarrow 4\,OH^-}$$

б) в кислых растворах:

$$\mathbf{O_2 + 4\,H^+ + 4\,e \rightarrow 2\,H_2O}$$

5. диффузия и конвективный перенос продуктов катодной реакции (OH^-) в глубь электролита от катодных участков поверхности корродирующего металла.

Эти процессы наглядно иллюстрирует рис. 3.9.

В практических случаях наиболее медленной стадией катодного процесса, протекающего при сильном перемешивании электролита, является ионизация кислорода (кинетический контроль), а в спокойных, не перемешиваемых средах - диффузия кислорода (диффузионный контроль). Часто наблюдается соизмеримая заторможенность обеих этих стадий (дифузионно-кинетический контроль).

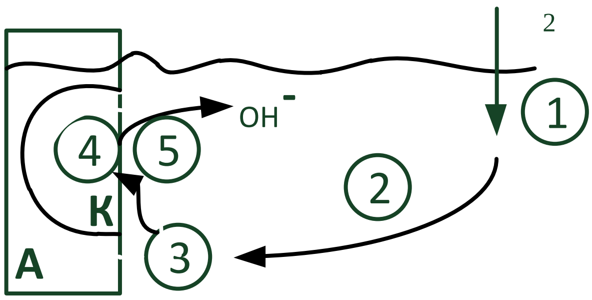


Рис. 3.9. Схема кислородной деполяризации

При коррозии металлов, протекающей с кислородной деполяризацией, на поверхности корродирующего металла могут возникать так называемые аэрационные пары или элементы дифференциальной аэрации. Они образуются в результате того, что к одной части поверхности металла кислород поступает в большей степени, чем в другой части. На более аэрируемых участках

поверхности металла локализуется протекание катодного процесса. На менее аэрируемых участках сосредотачивается анодный процесс, что приводит к усиленной коррозии этих участков. Аэрационные пары возникают, например, при коррозии металлов в пресной или морской воде (обшивка судов), при грунтовой коррозии (труба проходит через грунты различной плотности). Пример возникновения аэрационной пары на трубопроводе, проходящем через песок и глину, показан на рис. 3.10,

Еще один пример возникновения аэрационных пар - нитевидная коррозия металла под лакокрасочным покрытием. При высокой влажности воздуха (более 65 %) под покрытием образуются извилистые нити толщиной 0,1 – 0,5 мм, растущие со скоростью до 0,4 мм в сутки (рис.3.11).

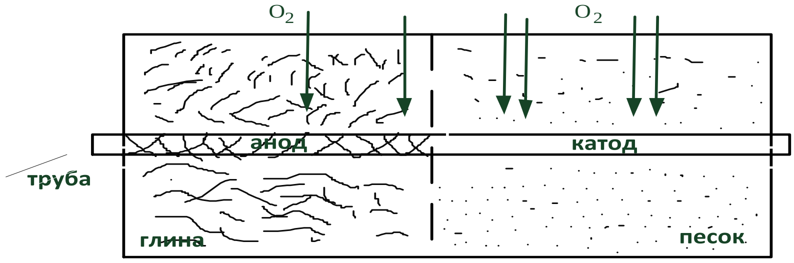


Рис.3.10. Возникновение аэрационной пары на трубопроводе

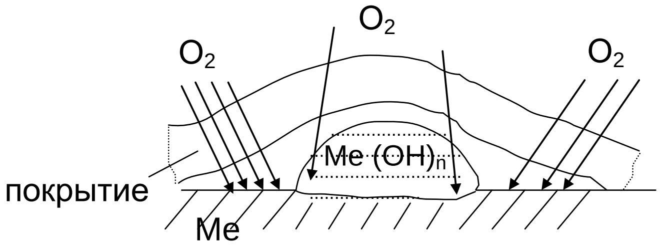


Рис 3.11. Возникновение аэрационной пары при нитевидной коррозии

Для защиты металлических конструкций от коррозии с кислородной деполяризацией в нейтральных электролитах (пресной и морской воде, растворах солей, грунтах) существуют следующие методы:

1) применение достаточно устойчивых металлов и сплавов:

а) с повышенной термодинамической устойчивостью (никель, медь, бронза в морском воде);

б) склонных к пассивированию (алюминий, хромистые и хромоникеливые стали в воде);

в) покрывающиеся защитными пленками вторичных труднорастворимых продуктов коррозии (цинк в воде, свинец в растворах сульфатов);

2) удаление из электролита деполяризатора - кислорода, например, деаэрация (обескислороживание) питательной воды паровых котлов или охлаждающих систем;

3) введение в воду (или электролиты) добавок, замедляющих коррозию за счет сильного торможения анодного процесса:

а) пассиваторов (бихромат калия, нитрит натрия);

б) пленкообразователей (фосфатов, аминов);

4) нанесение на металлы защитных покрытий:

а) металлических (например, на сталь - цинк, кадмий, никель, свинец, олово);

б) неметаллических неорганических (оксидных, фосфатных);

в) органических (лакокрасочных, полимерных);

5) электрохимическая защита металлических конструкций:

а) катодной поляризацией от внешнего источника постоянного тока или с помощью протекторов при коррозии металлов в активном состоянии;

б) анодной поляризацией от внешнего источника тока при возможности пассивации металла.

3.6.2. Водородная деполяризация

Процессы с водородной деполяризацией в природе распространены гораздо в меньшей степени, чем процессы с кислородной деполяризацией. С водородной деполяризацией корродируют металлы, прикасающиеся с растворами кислот (стальные железнодорожные цистерны, аппараты

химзаводов, оборудование травильных отделений цехов гальванических и лакокрасочных покрытий, травимые в кислотах изделия и др.).

В общем виде процесс описывается схемой:

$$\mathbf{Me(т) + nH_2O(ж) + H^+ \rightarrow Me(OH)n(т) + n/2\, H_2(г)}$$

Процесс коррозии металла с водородной деполяризацией возможен, если $(E_{Me})_{обр}$ ‹ $(E_{H2})_{обр}$. Так как $(E_{H2})_{обр}$‹ $(E_{O2})_{обр}$, коррозия металлов с водородной деполяризацией менее вероятна коррозии с кислородной деполяризацией.

Катодный процесс водородной деполяризации протекает в несколько стадий:

1) диффузия или миграция гидратированных протонов (ионов гидроксония H_3O^+) к катодным участкам поверхности металла;

2) разряд ионов гидроксония:

$$\mathbf{H_3O^+ + e \rightarrow H_{адс} + H_2O}$$

3) растворение $H_{адс}$ в электролите;

4) рекомбинация атомов водорода:

$$\mathbf{2\, H_{адс} \rightarrow H_2}$$

или может происходить электрохимическая десорбция:

$$\mathbf{H_{адс} + H_3O^+ + e \rightarrow H_2 + H_2O}$$

5) диффузия водорода от катодных участков поверхности металла в глубь электролита и отрыв пузырьков водорода от поверхности металла.

Существуют следующие методы защиты металлов от коррозии с водородной деполяризацией (в растворах кислот):

1) применение кислотоустойчивых металлов и сплавов:

а) термодинамически устойчивых (медь, платина в растворах серной и соляной кислот);

б) пассивирующихся (углеродистые и низколегированные стали в 50-60 % азотной кислоте)*;*

в) образующих труднорастворимые защитные пленки (железо кремнистые сплавы в растворах азотной кислоты, серной и соляной кислот, сталей в крепкой серной кислоте, свинца в серной кислоте);

г) особо чистых по катодным примесям (чистые железо, алюминий, цинк в слабокислых растворах);

2) введение в растворы кислот, различных добавок, уменьшающих скорость коррозии металлов в результате повышения перенапряжения водорода - замедлителей кислотной коррозии (присадки ЧМ к серной кислоте, ПБ - к соляной при травлении окалины с углеродистых и низколегированных сталей);

3) нанесение на металлы кислотостойких защитных покрытий:

а) металлических (кремний для углеродистых сталей в азотной и соляной кислотах, свинец для серной кислоты);

б) неметаллических неорганических (кислотостойкие эмали);

в) органических (полиэтилен, фторопласт, каучуки).

3.7.Поляризация

В предыдущих разделах говорилось о термодинамической вероятности электрохимической коррозии металлов, о которой можно судить по результатам исследования равновесия металла с коррозионной средой. Однако знаний только о термодинамической вероятности процесса коррозии недостаточно. Необходимо знать также величину скорости коррозии. Так, например, алюминий и магний обладают достаточно высокой реакционной способностью (имеют низкий обратимый потенциал). Однако в природных условиях они разрушаются настолько медленно, что вполне удовлетворяют требованиям к конструкционным материалам. В некоторых средах они могут оказаться устойчивее, чем некоторые металлы, изначально более инертные (имеющие более высокие электродные потенциалы).

Все дело в том, что в реальных условиях часто потенциалы анодных и катодных участков поверхности металла заметно отличаются от стандартных (табличных) значений потенциалов. Связано это с протеканием через систему электрического (коррозионного) тока (перетекание электронов с анодных участков металла на катодные). Такое явление - изменение потенциалов электродов при протекании через систему электрического тока - носит название

поляризации. Обозначается поляризация символом E. Это величина, на которую изменяется значение потенциала от начального значения.

3.7.1. Причины поляризации

Поляризация является следствием отставания (замедленности) электродных процессов от перетока электронов с анодов на катоды.

Различают анодную и катодную поляризации, то есть замедленность соответственно анодных или катодных процессов от перетока электронов.

Если анодный процесс ионизации металла (скорость процесса V_a) отстает от перетока электронов с анодных участков на катодные (со скоростью C), то это ведет к уменьшению отрицательного заряда на поверхности анодных участков (рис. 3.12,а): отрицательные заряды отводятся от анодных участков быстрее, чем образуются при растворении металла. Поэтому потенциал анода становится менее отрицательным, то есть положительнее.

E^0_a - начальное значение потенциала анода; E_a - конечное значение потенциала анода; ΔE_a - анодная поляризация.

Причинами анодной поляризации являются:

1) замедленность выхода ионов металла в раствор или перенапряжение ионизации металла;

2) замедленность диффузии ионов металла от поверхности электрода в объем электролита или концентрационная поляризация;

3) образование пассивных пленок на поверхности металла за счет протекания вторичных реакции образования труднорастворимых соединений, или анодная пассивность (рис. 3.12, б).

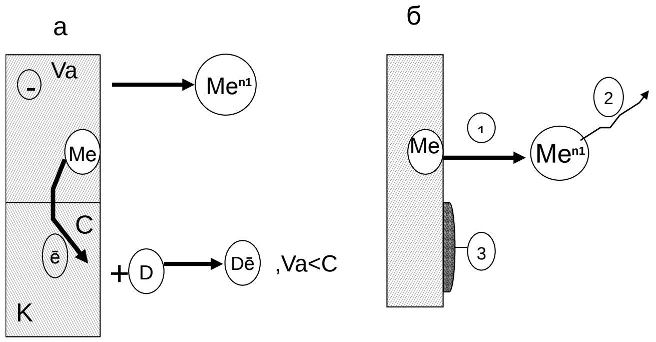


Рис 3.12. Схема анодной поляризации металла

Если катодный процесс ассимиляции электронов деполяризаторами отстает от поступления электронов с анода на катод, то есть если отрицательные заряды поступают на катодные участки в большем количестве, чем расходуются в катодной реакции восстановления деполяризатора, то это приводит к увеличению отрицательного заряда на поверхности катодов и делает их потенциал менее положительным, то есть отрицательнее (рис. 3.13, а).

$$E_а = E_а^0 + \Delta E_а,$$

где $E^0_к$ – начальное значение потенциала катода; $E_к$ – конечное значение потенциала катода; $\Delta E_к$ – конечная поляризация.

Причинами катодной поляризации являются:

1) замедленность реакции восстановления деполяризатора, то есть перенапряжение реакции катодной деполяризации;

2) замедленность диффузии деполяризатора из объема электролита к катодной поверхности и замедленность диффузии продукта катодной поляризационной реакции в обратном направлении, т.е. концентрационная поляризация (рис. 3.13, б).

Итак, при протекании через систему электродов электрического тока происходит поляризация электродов - изменение их потенциалов по сравнению с начальными значениями в разомкнутом состоянии. На анодных участках потенциал смещается в положительную сторону, а на катодных - в

отрицательную. Таким образом, разность потенциалов электродов уменьшается.

Чем больше изменение потенциалов электродов ($\Delta E_а$ или $\Delta E_к$), т.е. чем больше поляризация их, тем сильнее замедлен соответствующий электродный процесс (анодный или катодный соответственно).

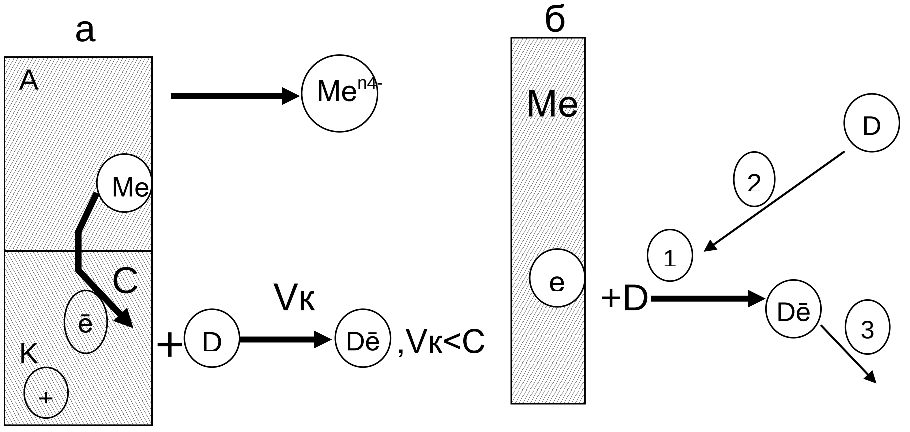


Рис.3.13. Схема катодной поляризации металла

А так как катодный и анодный процессы взаимосвязаны, то при уменьшении скорости одного процесса пропорционально замедляется и другой процесс. Т.е. при поляризации идет торможение всего коррозионного процесса.

3.7.2. Поляризационные кривые и диаграммы

Величины поляризации анодных и катодных участков при коррозии металлов определяют экспериментально. Для этого измеряют потенциалы участков и протекающий в системе электрический ток. Наблюдают, при каком максимальном значении силы тока происходит наибольшее сближение потенциалов анодных и катодных участков. Результаты представляют в виде поляризационных диаграмм (рис. 3.14). На этих диаграммах представляют две поляризационные кривые (кривые изменения потенциалов соответствующих электродов - анода или катода): анодную (а) и катодную (к).

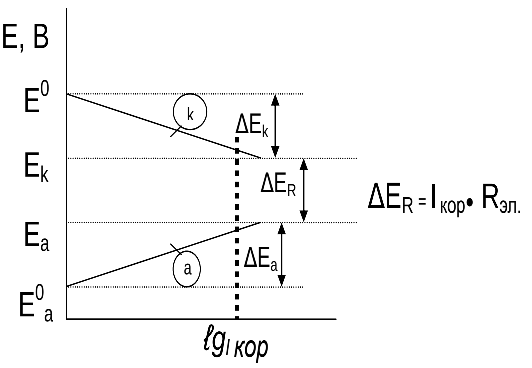


Рис. 3.14. Поляризационная диаграмма

Минимальная разность потенциалов электродов в короткозамкнутом состоянии (ΔE_R) обусловлена некоторым электрическим сопротивлением электролита. Величиной максимального электрического тока, протекающего в системе, определяется количество металла, растворяющегося (корродирующего) в единицу времени:

$$M_{Me} = Э_{Me} \quad I_{max} / F,$$

M_{Me} - количество металла, прокорродировавшего в единицу времени; $Э_{Me}$ -эквивалент металла, F = 96500 Кл/экв. – число Фарадея.

Чем больше величина максимального тока коррозии I_{max}, тем сильнее разрушение металла M_{Me}.

С поляризационной диаграммой это соотношение связано таким образом. Степень наклона поляризационных кривых к оси I характеризует скорость коррозии металла. Чем положе ход кривой, тем больше скорость коррозии металла и наоборот, чем круче идет кривая, тем сильнее замедлен коррозионный процесс, тем меньше разрушается металл. Другими словами, чем больше поляризация электрода ΔE, то есть чем больше изменяется потенциал электрода при протекании тока, тем сильнее замедляется соответствующий электродный процесс и коррозия в целом.

Если каким-либо образом уменьшить наклон поляризационной кривой к оси I (снизить поляризацию ΔE), то увеличится коррозионный ток и возрастет скорость коррозии металла (рис. 3.15). Любой фактор, способствующий увеличению поляризации электродов (увеличивающий наклон кривых к оси I), будет

вызывать уменьшение коррозионного тока, а значит и уменьшение скорости коррозии металла (рис. 3.16).

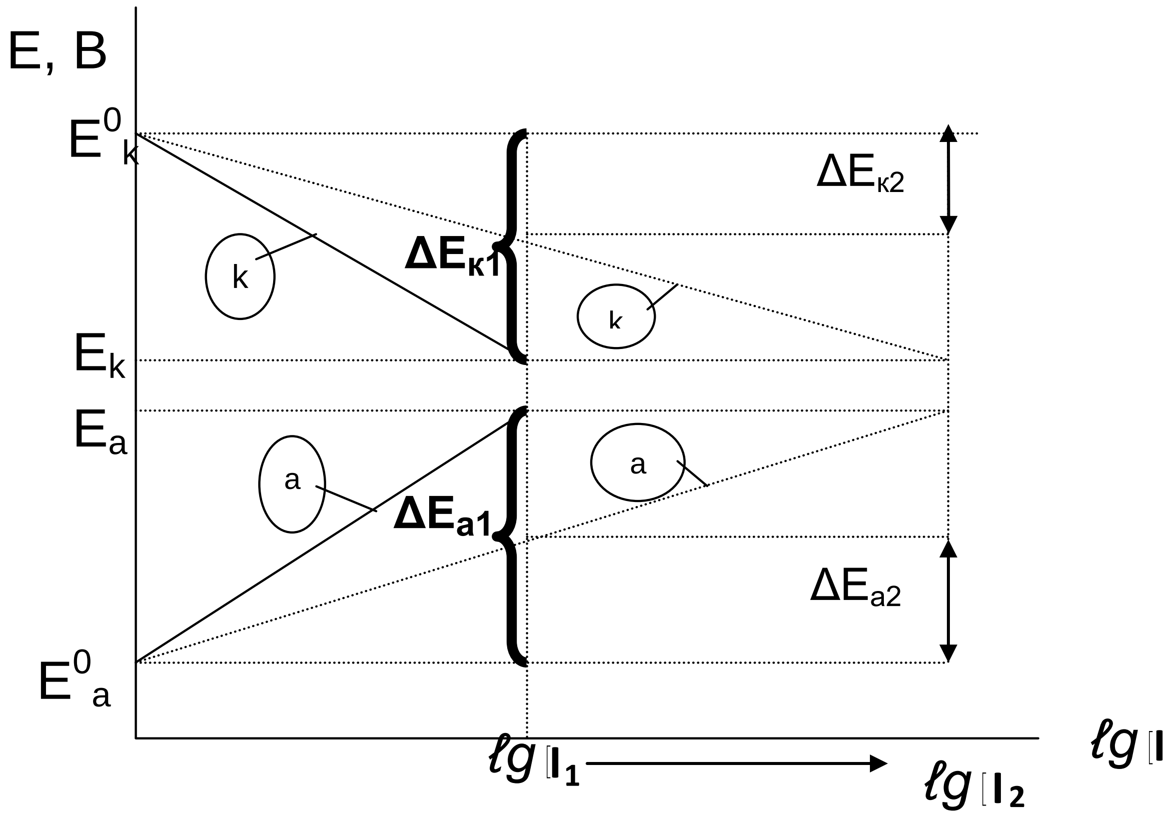


Рис. 3.15. Уменьшение поляризации

На практике всегда стремятся к увеличению поляризации в коррозионном элементе. Благодаря поляризации металлов скорость коррозии их уменьшается в сотни и даже тысячи раз. То, что более старые металлические конструкции, покрытые слоем ржавчины, корродируют медленнее, чем новые, является следствием поляризации. Одним из способов защиты металлов от коррозии является непосредственно создаваемая на металле поляризация, например, с помощью внешнего источника постоянного электрического тока.

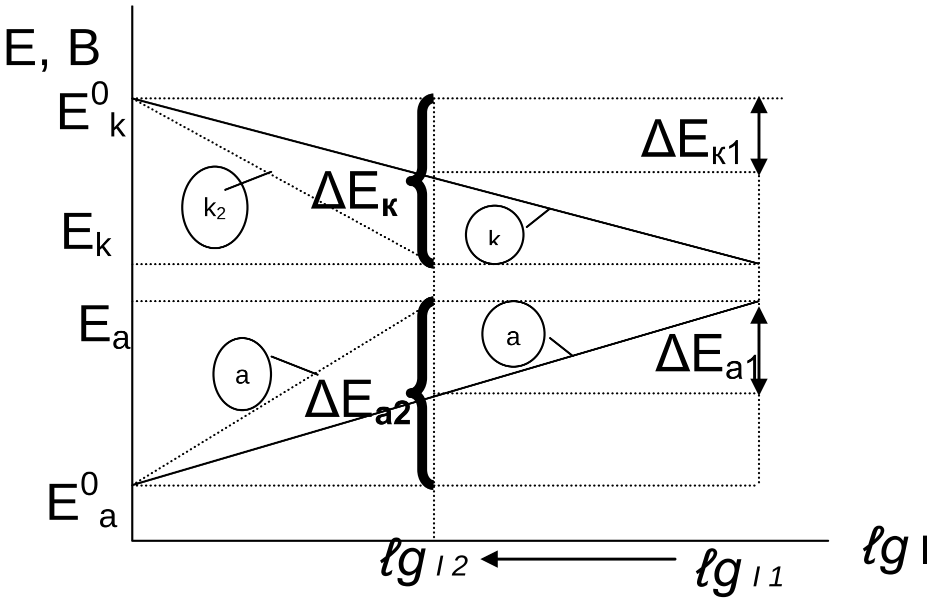


Рис. 3.16. Увеличение поляризации

3.7.3. Контролирующий процесс коррозии

Зная величины анодной ($\Delta E_а$) и катодной ($\Delta E_к$) поляризаций, и также величину падения напряжения из-за омического сопротивления электролита (ΔE_R), можно определить так называемый контролирующий процесс коррозии металла. Это самая медленная стадия сложного многостадийного процесса коррозии. Эта стадия оказывает наибольшее влияние на скорость коррозии. Определение контролирующего процесса коррозии металла имеет большое значение в коррозионной технике. Дело в том, что для уменьшения скорости коррозии металла наиболее эффективно, как правило, воздействие именно на контролирующий процесс, на самую медленную стадию. Если каким-либо образом замедлить контролирующий процесс, то в той же степени уменьшится скорость всего процесса коррозии металла.

Контролирующий процесс имеет наибольшую степень контроля. Степени контроля анодного и катодного процессов, а также омического сопротивления электролита вычисляют по формулам:

$$C_а = \Delta E_а*100\ \% / \Delta\ ;\ C_к = \Delta E_к*100\ \% / \Delta\ ;\ C_R*100\ \% / \Delta$$

$$\text{Где } \Delta = E^0_к - E^0_а$$

Чаще всего встречается четыре случая контроля коррозионного процесса.

1. Если поляризация протекает преимущественно на анодных участках, то считают, что коррозия идет с анодным контролем, то есть сильно замедлен анодный процесс коррозии. В этом случае $C_а > C_к$ и $C_а > C_R$. Анодная реакция встречает большее сопротивление, чем катодная. Это может происходить при образовании на поверхности металла пассивной пленки, затрудняющей переход в раствор ионов металла (рис. 3.17, а). Так корродирует магний в воде и в природных источниках, стали в растворах хроматов, свинец в серной кислоте, нержавеющие стали и алюминий в растворах окислителей.

2. Если поляризация идет преимущественно на катодных участках, то говорят, что коррозия протекает с катодным контролем: $C_к > C_а$ и $C_к > C_R$. В этом случае катодная реакция встречает большее сопротивление, чем анодный процесс. Чаще всего катодной реакцией при коррозии металлов в атмосферных условиях является восстановление кислорода. Поэтому катодный контроль проявляется главным образом в таких случаях, где затруднен доступ кислорода (или воздуха) к поверхности корродирующего металла. Типичный пример этого - коррозия углеродистой стали в морской воде, почве. Так корродируют стали, цинк в неперемешиваемых нейтральных растворах электролитов (рис. 3.17, б).

3. Когда сопротивление электролита настолько высоко, что коррозионного тока недостаточно для заметной поляризации анодных и катодных участков, имеет место омический контроль. При этом $C_R > C_A$ и $C_R > C_K$. В этом случае скорость коррозии ограничивается из-за высокого сопротивления в электрической цепи коррозионного элемента. Коррозия металлов с омическим контролем протекает в электролитах с малой электропроводностью или когда на поверхности металла имеются покрытия с изолирующими свойствами. Примером может служить металлическая поверхность, покрытая изоляционным слоем. Коррозионный ток в этом случае определяется омическим падением напряжения в электролите, находящемся в порах покрытия (рис. 3.17, в).

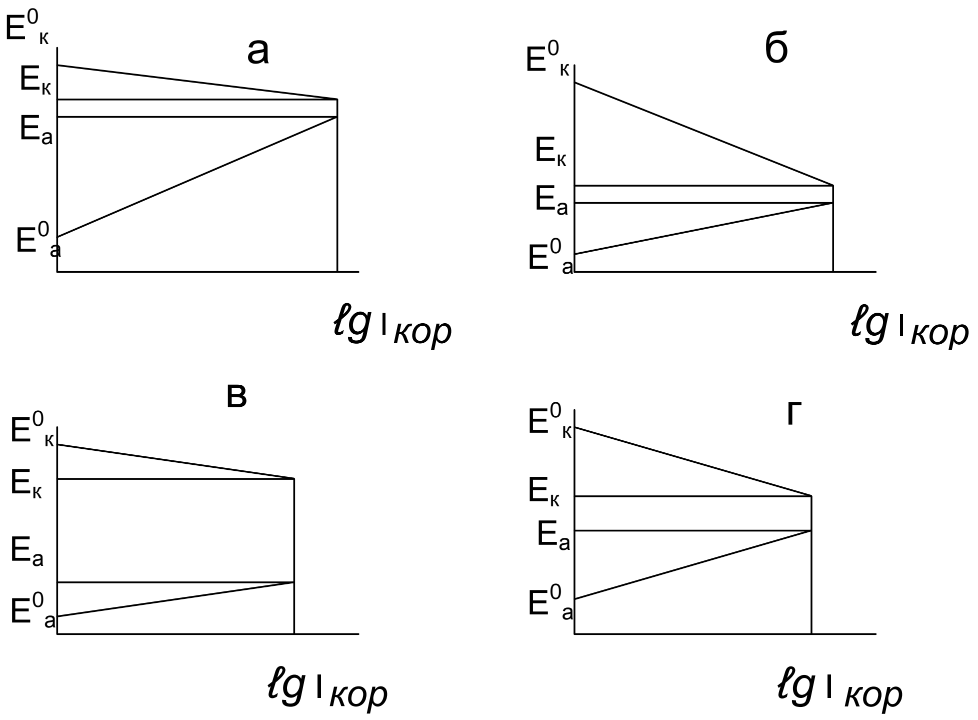


Рис. 3.17. Четыре случая контроля коррозионного процесса

4. В реальных условиях чаще всего поляризуются одновременно и катодные и анодные участки. При этом наблюдается смешанный контроль процесса коррозии. Скорость коррозии почти в одинаковой степени определяется и катодной, и анодной реакцией. Так корродирует железо, нержавеющие стали, алюминий в пассивном состоянии в неокисляющих кислотах (рис. 3.17, г).

Знание вида контроля, при котором протекает коррозия, имеет большое значение для организации противокоррозионных мероприятий.

1. Например, при катодном контроле уменьшение разности потенциалов в коррозионном элементе определяется, прежде всего, поляризацией катода, от которого зависит уменьшение коррозионного тока. И наиболее правильный метод защиты от коррозии в этом случае - еще большее увеличение катодной поляризации. Это может быть достигнуто следующими путями:

а) путем катодной поляризации защищаемого металла с помощью внешнего источника постоянного тока (катодная защита);

б) с помощью тока, получаемого при создании контактной пары (протекторная защита);

в) с помощью катодных ингибиторов (например, бикарбоната кальция, гидразина, сульфита натрия);

г) с помощью анодных металлических покрытий (по стали - цинк, алюминий, кадмий).

2. При анодном контроле уменьшение скорости коррозии достигается, прежде всего, с помощью анодной поляризации. Ее можно увеличить:

а) используя анодные ингибиторы коррозии (окислители - бихромат калия, нитрит натрия);

б) используя соединения, уменьшающие эффективную поверхность анодных участков, путем создания на них труднорастворимых солевых пленок (фосфаты, карбонаты);

в) путем анодной поляризации от внешнего источника постоянного электрического тока.

3. Для случая смешанного контроля уменьшение скорости коррозии определяется ростом поляризации обоих электродов. Увеличения поляризации можно достигнуть путем применения смешанных ингибиторов (например, полифосфатов, силикатов).

4. При омическом контроле влияние внешнего поляризующего тока на поляризацию электродов мало, так как величина активного сопротивления коррозионного элемента велика. Поэтому перечисленные выше способы защиты металлов в данном случае неэффективны и излишни.

Все это говорит о том, насколько важно при проектировании противокоррозионных мероприятий знать, при каком контроле протекает коррозия данной металлической конструкции. Конструктор, проектирующий противокоррозионное устройство, обязан стремиться увеличить поляризацию, которая преобладает в процессе коррозии. Кроме того, при защите металлических конструкций нельзя применять методы, которые противостоят друг другу, например, протекторную защиту и анодные ингибиторы. В случае коррозии с катодным контролем нельзя использовать противокоррозионные

устройства, противодействующие катодной поляризации, например, анодную защиту.

3.8. Пассивность металлов

Пассивностью металлов называют состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением процесса электрохимической коррозии. Типичным примером пассивности металлов является резкое уменьшение скорости растворения железа в концентрированных растворах азотной кислоты. Пассивность наблюдается в атмосферных условиях у алюминия, хрома, никеля и др. Другие металлы можно искусственно пассивировать химическим или электрохимическим путями. При пассивации на поверхности металла образуется защитная пленка, состоящая из оксидов металла, инертная в коррозионном отношении и плохо проводящая электрический ток.

Поступление пассивного состояния металлов характеризуется следующими явлениями:

1) резким уменьшением скорости коррозии металлов, последняя в пассивном состоянии металла постоянна во времени;

2) значительным смещением потенциала металла в положительную сторону. Например, для железа потенциал сдвигается от значений -0,2…-0,5 В до значений +0,5…1,0 В.

В качестве количественной характеристики степени пассивности корродирующего металла может быть использована степень анодного контроля коррозионного процесса C_a. Высокие значения этого показателя соответствуют состоянию пассивности металла.

Процессы или вещества, вызывающие в определенных условиях наступление пассивного состояния металлов, называют пассивирующими или пассиваторами.

Пассиваторами являются:

1) окислители, например, азотная кислота, нитраты, нитриты, бихроматы; окисление металла идет за счет окислительно-восстановительных реакций вещества с металлом;

2) анодная поляризация, т.е. окисление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим током от внешнего источника тока или при работе металла в качестве анода в паре с другим металлом, являющимся катодом.

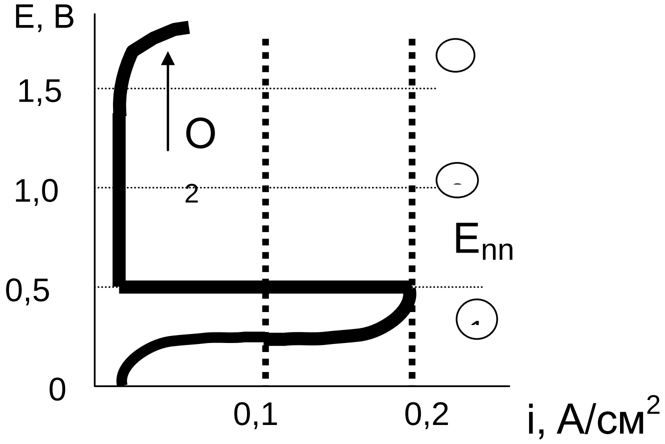


Рис. 3.18.Поляризационная кривая для железа в серной кислоте

На рис. 3.18 приведена стационарная поляризационная кривая для железа в 1 н. серной кислоте. На ней можно увидеть три различных участка:

1) при $E_{Fe} < E_{пп}$ ($E_{пп}$ - потенциал полной пассивации) железо активно и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} mH_2O;

2) при $E_{Fe} > E_{пп}$ железо пассивно и переходит в раствор в виде ионов Fe^{3+} mH_2O со скоростью на несколько порядков меньше, чем в активном состоянии (плотность тока коррозии около $7\ 10^{6}$ $А/см^2$).

3) при достаточно высоких потенциалах $E_{Fe} > (E_{O2})_{обр}$ в области возрастающей плотности тока начинается электролитическое выделение кислорода на поверхности металла по реакции:

$$\mathbf{4\,OH^- - 4\,e^- \rightarrow 0_2 + H_2O.}$$

При этом коррозия металла усиливается.

Пассивное состояние металла может в большеф или меньшей степени сохраняться и после изменения внешних пассивирующих условий. Например, железо, запассивированное в концентрированной азотной кислоте, сохраняет некоторое время свою стойкость в более разбавленной, не пассивирующей азотной кислоте, а также в воде и в некоторых других средах, а после осторожного промывания и сушки - длительное время сохраняет пассивность в сухом воздухе.

При изменении внешних условий пассивный металл может вновь перейти в активное состояние. Этот процесс называется активацией или депассивацией. Вещества или процессы, нарушающие пассивное состояние металлов или заводняющие наступление пассивности, называют активаторами или депассиваторами.

Активаторами являются:

1) восстановители, например, водород, сульфит натрия, тиосульфат натрия, ионы водорода, галогенов;

2) катодная поляризация, то есть восстановление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим током от внешнего источника постоянного электрического тока или при работе пассивного металла в качестве катода в паре с другим металлом, являющимся анодом:

3) повышение температуры;

4) механическое нарушение пассивной поверхности металла, например, царапание, если пассивный металл не находится в пассивирующей среде. На его поверхности при этом возникают гальванические пары: царапина (анод) - неповрежденная пассивная поверхность (катод). В результате работы этих пар катодный восстановительный процесс на пассивных участках оказывает активирующее действие.

3.9. Влияние различных факторов на электрохимическую коррозию металлов

3.9.1. Термодинамическая устойчивость металлов

Термодинамически устойчивые металлы не корродируют. Для оценки возможности самопроизвольного разрушения металла необходимо определить знак изменения изобарно-изотермического потенциала этого процесса ΔG или сравнить значения обратимых потенциалов анодного и катодного процессов $(E_а)_{обр}$ и $(E_к)_{обр}$.

Самопроизвольное протекание электрохимического коррозионного процесса возможно, если выполняются условия:

$$\Delta G < 0 \text{ или } (E_а)_{обр} = (E_{Me})_{обр} < (Eк)_{обр}.$$

Соответствующие расчеты показывают, что в атмосфере воздуха и в водных растворах электролитов большинство металлов термодинамически неустойчивы. Так, если серебро, медь, свинец и ртуть не подвержены коррозии с водородной деполяризацией, то в присутствии кислорода воздуха все они термодинамически неустойчивы, то есть, возможна их коррозия с кислородной деполяризацией.

Часто металл, нестойкий в одних условиях, в других условиях может быть достаточно стойким. Это обусловлено тем, что протекание термодинамически возможного процесса бывает сильно заторможено образующимися вторичными труднорастворимыми продуктами коррозии, пассивными пленками или какими-либо другими факторами.

3.9.2. Положение металла в периодической системе элементов Д.И.Менделеева

Наиболее коррозионно-неустойчивые металлы находятся в подгруппах А групп I и II - это щелочные и щелочноземельные металлы. Металлы подгрупп А, начиная со II группы, склонны образовывать пассивные пленки или пленки

вторичных труднорастворимых продуктов коррозии. Способность пассивироваться у этих металлов в каждой подгруппе растет снизу вверх, то есть растет с уменьшением атомного номера (от бария к магнию, от натрия к алюминию, от гафния к титану и т.д.).

Коррозионная стойкость металлов подгрупп В в значительной мере определяется их термодинамической устойчивостью, которая растет в подгруппе сверху вниз, то есть с увеличением атомного номера, и реже - образующимися защитными пленками (например, гидроксида цинка, сульфата свинца и др.). Наиболее коррозионностойкие металлы находятся внизу группы VIII (осмий, иридий, платина) и в группе 1В (золото).

3.9.3. Состояние поверхности металла

Тонкая обработка поверхности (тонкое шлифование или полирование), как правило, повышает коррозионную стойкость металлов, облегчая образование более совершенных (меньше дефектов) и более однородных пассивных и других защитных пленок. Это влияние сказывается главным образом в начальной стадии коррозии, пока не исчезнет в результате коррозии металла его исходная гладкая поверхность. Этот фактор имеет большое значение в мягких условиях коррозии, например, при атмосферной коррозии металлов.

Ниже приведены значения времени до начала коррозии различных стальных поверхностей во влажной атмосфере:

Поверхность стали	**Время, сутки**
Обработана напильником или на токарном станке	10
Отшлифована наждачной бумагой №1 или №2	10
То же, бумагой №1/0 или № 2/0	12
То же, бумагой №4/0 или 5/0	20
Отполирована сукном	23

Грубая обработка увеличивает истинную поверхность металла, а также затрудняет формирование однородных защитных пленок. Наиболее активна

свежеобработанная поверхность металла, на которой легко возникают коррозионные очаги. Для ее защиты применяют пассивирование в различных растворах, временные смазки.

3.9.4. Структурная гетерогенность сплавов

Влияние анодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость его зависит от характера распределения анодной фазы в сплаве:

1. Если анодная фаза присутствует в незначительном количестве в виде равномерно распределенных включений, то при взаимодействии сплава с электролитом эти включения будут быстро вытравлены с поверхности, и она станет более или менее однородной. В этом случае заметного влияния гетерогенности сплава на его коррозионную стойкость не наблюдается (рис. 3.19, а).

2. Если анодная фаза, содержащаяся в сплаве даже в незначительном количестве, распределена так, что она непрерывно пронизывает сплав, то это приводит к ускорению коррозии: коррозия сникнет вглубь металла частицы катодной составлявшей (рис. 3.19,б). Если анодом является узкая зона границы зерен, это приводит к межкристаллитной коррозии сплава.

Влияние катодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость его зависит от характера контроля коррозионного процесса.

Рис. 3.19. Распределение анодной составляющей в сплаве

1. Если коррозионный процесс контролируется преимущественно перенапряжением катодной реакции (коррозия металлов в неокисляющих кислотах или энергично перемешиваемых нейтральных растворах), то катодные включения облегчают протекание катодного процесса, снижая его перенапряжение (в связи с увеличением катодной поверхности), и тем самым увеличивают скорость коррозии сплава.

2. Если коррозионный процесс контролируется преимущественно диффузией катодного деполяризатора (коррозия металлов в неподвижных нейтральных растворах), то введение катодных примесей в особо чистые металлы приводит к увеличению путей диффузии деполяризатора, а следовательно, и скорости коррозии сплава. Однако, начиная с некоторой степени катодной гетерогенности, соответствующей технической чистоте металла, наблюдается малое влияние катодной структурной составляющей на скорость процесса.

3. Если имеет место катодный диффузионно-кинетический контроль протекания коррозионного процесса, то катодная структурная составляющая увеличивает скорость коррозии сплава, но в меньшей степени, чем при чисто кинетическом контроле (перенапряжением катодной реакции).

4. Если коррозионный процесс протекает в условиях возможного пассивирования анодной фазы, то катодная структурная составляющая может дополнительной анодной поляризацией облегчить наступление пассивирования анодной фазы и тем самым сильно снизить скорость коррозии сплава.

Таким образом, электрохимическая гетерогенность сплава в зависимости от условий может или не влиять на коррозионную стойкость, или увеличивать, или уменьшать ее.

Величина зерна сплава мало влияет на скорость коррозии. Исключение составляют случаи, когда на границе зерен металла условия таковы, что коррозия может приобрести межкристаллитный характер. Увеличение размеров зерен в этом случае приводит к увеличению скорости межкристаллитной коррозии: общая протяженность границ у крупнозернистого металла меньше, чем у мелкозернистого, и, следовательно, интенсивность коррозии на единицу длины границы зерен будет больше.

3.9.5. Механический фактор

Металлические конструкции в процессе эксплуатации подвергаются разрушению под совместным воздействием коррозионной среды и

механических напряжений. По своему происхождению механические напряжения могут быть внутренними, возникающими в результате деформации или термообработки металла (например, при закалке углеродистой стали), или внешними, вызванными приложенными извне нагрузками. По своему характеру механические напряжения могут быть постоянными или переменными. Кроме того металл может подвергаться истирающим или кавитационным воздействиям. Механические напряжения увеличивают скорость коррозии металла, часто вызывают коррозионное растрескивание.

3.9.6. Водородный показатель

Для характеристики активности водородных ионов в электролитах принят водородный показатель $pH = -lg\ a(H^+)$. Он влияет:

1) на скорость электрохимической коррозии металлов, изменяя потенциалы катодных деполяризационных реакций с участием ионов H^+ и OH^-;

2) растворимость продуктов коррозии и возможность образования труднорастворимых пленок на поверхности корродирующего металла.

Все металлы по зависимости скорости электрохимической коррозии от pH среды можно разбить на пять групп (рис. 3.20).

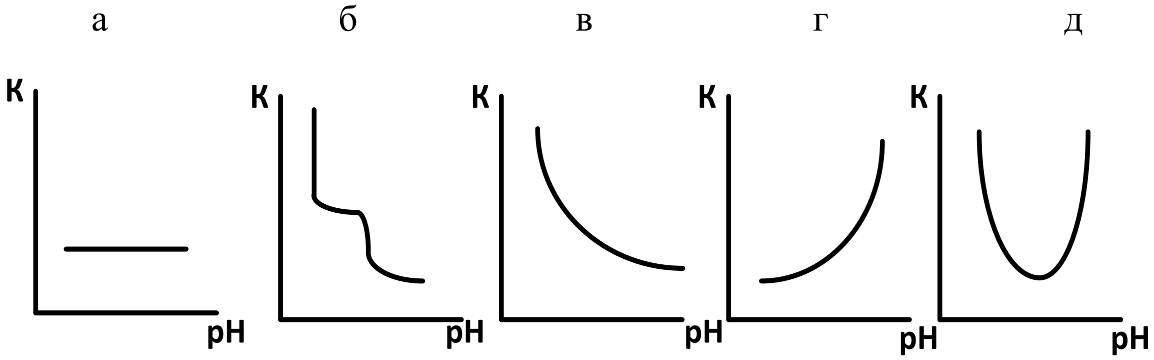


Рис. 3.20. Зависимость коррозии металлов от pH среды

Металлы: а – золото, платина, серебро, б – магний, марганец, железо, в – никель, кобальт, кадмий, г – тантал, молибден, вольфрам, д – цинк, алюминий, олово, свинец, бериллий, медь, висмут.

Для железа скорость коррозии в пределах от pH=4 до pH=10 (рис. 3.20 б) определяется только скоростью диффузии кислорода к поверхности металла.

Основной диффузионный барьер - пленка оксида железа (2^{+}). В ходе коррозионного процесса она постоянно обновляется. Независимо от величины pH воды в этих пределах поверхность железа всегда контактирует со щелочным раствором насыщенным гидратированным оксидом железа (pH около 9,5). В кислой среде (при pH менее 4) пленка оксида железа растворяется, значение pH на поверхности металла снижается, и металл находится в непосредственном контакте с водной средой. Скорость коррозии металла увеличивается за счет ускорения и водородной, и кислородной деполяризации.

Увеличение щелочности среды (pH более 10) вызывает возрастание pH на поверхности железа. Скорость коррозии металла при этом уменьшается, так как железо все больше и больше пассивируется в присутствии щелочи и растворенного кислорода.

Поведение металлов пятой группы (рис.3.20, д) обусловлено аморфными свойствами их защитных пленок (оксидных и гидроксидных), которые растворяются и в кислотах, и в щелочах:

$$\mathbf{Zn(OH)_2 + 2\,HCl \rightarrow Zn^{2+} + 2\,Cl^{-} + 2H_2O}$$

$$\mathbf{H_2ZnO_2 + 2NaOH \rightarrow 2\,Na^{+} + ZnO_2^{2-} + 2H_2O}$$

Значения pH, соответствующие минимальной скорости коррозии этих металлов при 25 °С, являются характерными величинами для каждого из них: алюминий - 7, свинец - 8, олово - 9, цинк - 10, висмут - 10, медь - 11. Для железа эта величина 14.

Зависимость скорости коррозии металлов от pH растворов может быть осложнена образованием труднорастворимых защитных пленок (например, сульфата свинца на свинце в серной кислоте, сульфата железа на железе в концентрированной серной кислоте) или пассивированием (например, железа в концентрированной азотной кислоте). Таким образом, для скорости электрохимической коррозии металлов в кислых растворах имеет существенное значение не только pH, но и природа кислоты.

3.9.7. Состав и концентрация нейтральных электролитов

Скорость электрохимической коррозии металлов в раствор солей так же, как и в кислых растворах, зависит от природы растворенной соли и от ее концентрации в растворе. По механизму действия соли можно разделить на шесть групп.

1. Водные растворы гидролизующихся солей влияют на скорость коррозионного процесса в зависимости от того, уменьшают ли они рН раствора (например, хлорид алюминия), т.е. среда в результате гидролиза соли становится кислой или щелочной. С изменением концентрации таких солей растет кислотность или щелочность среды с соответствующим изменением скорости коррозии:

$$\mathbf{AlCl_3 + H_2O \rightarrow Al(OH)Cl_2 + HCl}$$

$$\mathbf{Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH}$$

2. Если растворенная соль образует при взаимодействии с первичными продуктами коррозии металла пленку труднорастворимого соединения, то скорость электрохимической коррозии металла уменьшается по сравнению с его коррозией в воде (например, пленки карбоната и фосфата железа в порах карбонатов и фосфатов, пленка гидроксида цинка в поре сульфата цинка и др.). Этот эффект растет с увеличением концентрации соли, но обычно до определенного предела:

$$\mathbf{3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2}$$

$$\mathbf{Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2}$$

3. Растворы солей, обладающих окислительными свойствами, могут вести себя двояко:

а) если они являются катодными деполяризаторами (например, сульфаты), то они повышают скорость электрохимической коррозии металлов, эффект ускорения растет с увеличением концентрации соли:

$$\mathbf{S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}}$$

б) если они пассивируют металл, то скорость коррозии резко снижается по достижении необходимой концентрации пассиватора (например, коррозия железа в растворах нитритов и нитратов).

4. Соли, содержащие активные анионы (например, галогениды - хлориды, бромиды, иодиды), изменяют строение двойного электрического слоя на поверхности металла. Адсорбируясь на поверхности пассивной оксидной пленки, они вытесняют и замещают в ней ионы кислорода, что делает пленку растворимой, приводит к образованию в ней пор. При этом, соответственно, ускоряется анодный процесс или облегчается его протекание вследствие изменения скачка потенциала в двойном электрическом слое. Названные соли являются, таким образом, анодными стимуляторами коррозии.

5. Комплексообразователи (аммиак, цианиды), связывая ионы растворяющегося металла в слабодиссоциирующие комплексы, сильно уменьшают активность ионов металла и, следовательно, понижают термодинамическую устойчивость металлов и анодную концентрационную поляризацию. В присутствии этих соединений потенциал анодного процесса сильно смещается в отрицательную сторону, что облегчает протекание анодного процесса.

В результате скорость коррозии металла возрастает до некоторого предела. Эти соединения также являются анодными стимуляторами.

Например, аммиак в присутствии кислорода сильно ускоряет процесс растворения меди и медных сплавов:

$$\mathbf{Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-}$$

$$\mathbf{Cu^{2+}(водн) + 4\,NH_3 \rightarrow [Cu(NH3)4]^{2+}(водн)}$$

$$\mathbf{½\,O_2 + 2e + H_2O \rightarrow 2\,OH^-(водн)}$$

а цианиды вызывают быстрое растворение даже таких устойчивых металлов, как серебро и золото:

$$\mathbf{Au \rightarrow Au^{3+}(водн) + 3e}$$

$$\mathbf{Au^{3+}(водн) + 4\,CN^- \rightarrow [Au(CN)_4]^-(водн)}$$

6. Соли металлов переменной валентности (соли меди, железа) являются катодными стимуляторами, то есть веществами, увеличивающими скорость

катодного процесса коррозии. На катоде ион с повышенной валентностью действует как катодный деполяризатор:

$$Fe^{3+}(водн) + e \rightarrow Fe^{2+}(водн),$$

а в растворе образовавшийся ион с пониженной валентностью вновь окисляется кислородом до высшей валентности:

$$2\,Fe^{2+}(водн) + O_2 + 2\,H^{+}(водн) \rightarrow 2\,Fe^{3+}(водн) + H_2O$$

Таким образом, происходит непрерывная регенерация дополнительного деполяризатора, растворимость которого в водном растворе значительно выше, чем у кислорода, что и ведет к ускорению процесса электрохимической коррозии металлов.

Зависимость скорости коррозии от концентрации солей в растворе имеет обычно вид кривой с максимумом. Например, для хлорида натрия максимум наблюдается при концентрации соли 3% (рис. 3.21).

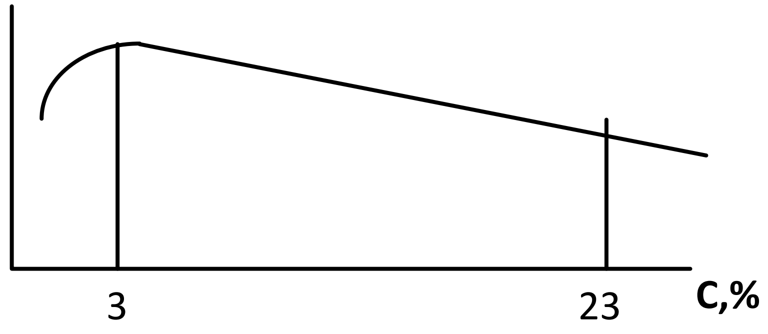


Рис.3.21. Зависимость скорости коррозии железа от содержания в электролите хлорида натрия

С возрастанием концентрации соли скорость коррозии вначале увеличивается, а после концентрации 3% - снижается. В насыщенном растворе (26%) коррозия идет с меньшей скоростью, чем в дистиллированной воде. Во всем диапазоне концентраций хлорида натрия скорость коррозии металла лимитируется кислородной деполяризацией. Первоначальное возрастание скорости коррозии связано с изменением защитных свойств пленки ржавчины, являющейся диффузионным барьером для кислорода. В присутствии ионов хлорида пленка разрыхляется, что облегчает доступ кислорода к катодным участкам поверхности металла. По мере повышения

концентрации соли растворимость кислорода в электролите постепенно уменьшается, с чем связано понижение скорости коррозии металла при высоких концентрациях хлорида натрия в растворе.

3.9.8. Скорость движения электролита

Этот фактор наиболее сильно влияет на коррозию металлов в центральных электролитах, протекающую с кислородной деполяризацией. Повышение скорости движения электролита относительно поверхности металла облегчает диффузию кислорода к корродирующей поверхности, при этом часто меняется контролирующая стадия. На графической зависимости (рис. 3.22) можно выделить три различных по характеру участка:

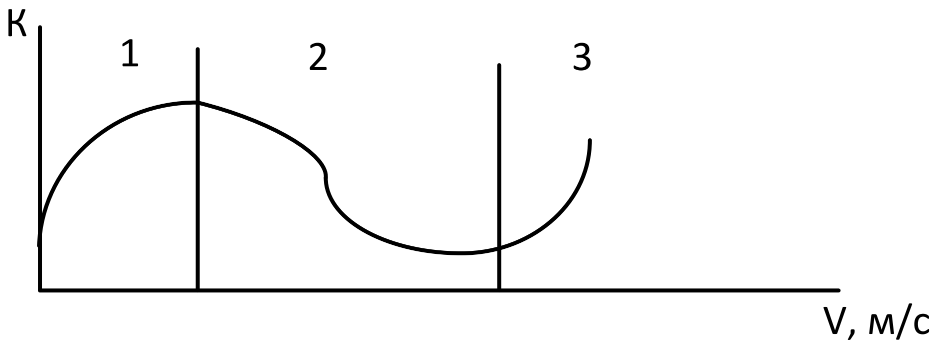


Рис. 3.22. Влияние скорости движения электролита

1) с повышением скорости движения потока электролита облегчается диффузия кислорода к поверхности корродирующего металла вследствие уменьшения толщины диффузионного слоя электролита, при этом заметно увеличивается скорость коррозии металла;

2) при дальнейшем возрастании скорости потока, при возрастающей концентрации кислорода наступает состояние пассивности металла (образуется защитная пленка оксидов металла из-за избытка кислорода у поверхности металла), это ведет к снижению скорости коррозии металла;

3) при высоких скоростях движения электролита происходит механическое разрушение оксидной пленки и разрушение самого металла (эрозия), что ведет к повышению скорости коррозии металла.

Следует заметить, что при высоких температурах коррозионной среды или в присутствии хлоридов (например, в морской воде) пассивация металла не происходит ни при каких значениях скорости движения потока жидкости, поэтому экстремумов на кривой не наблюдается, идет точечное нарастание скорости коррозии с повышением скорости движения электролита.

На коррозию металлов в кислых средах, которая протекает с водородной деполяризацией, скорость движения электролита оказывает меньшее влияние, чем в нейтральных средах.

3.9.9. Температура

Температура влияет:

1) на скорость диффузии реагентов;
2) скорость электродных процессов;
3) степень анодной пассивности металлов;
4) растворимость деполяризатора в электролите, например, кслорода, а также на растворимость вторичных продуктов коррозии.

При электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией повышение температуры снижает перенапряжение ионизации кислорода и ускоряет диффузию кислорода к поверхности корродирующего металла, но одновременно уменьшает растворимость кислорода в электролите.

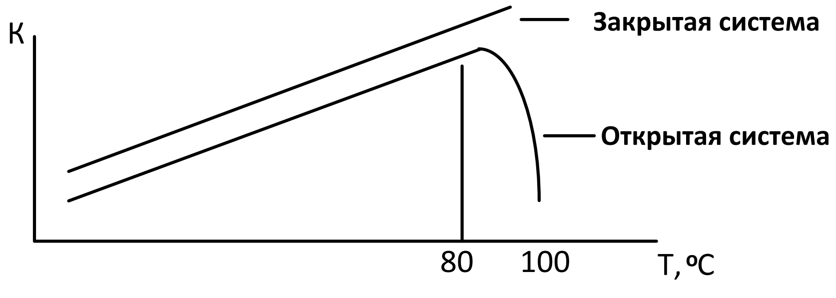


Рис. 3.23. Влияние температуры на скорость коррозии

В открытом сосуде (открытый водонапорный бак), из которого растворенный в электролите кислород может улетучиваться, скорость коррозии увеличивается с ростом температуры приблизительно до 80 ^{0}С, а затем падает до очень низкого уровня при закипании воды. Это связано с резким

уменьшением растворимости кислорода в воде. В закрытой системе (паровой котел) кислород не может улетучиться, поэтому скорость коррозии металла с повышением температуры растет (приблизительно в два раза на каждые 30 ^{0}C). Это наблюдается до тех пор, пока весь кислород в системе не израсходуется в катодном процессе коррозии.

Если коррозия идет с водородной деполяризацией, то скорость коррозии возрастает в два раза при повышении температуры на каждые 10 °C. При этом снижается перенапряжение водорода и наблюдается экспоненциальная зависимость скорости коррозии от температуры.

В ряде случаев влияние температуры на скорость электрохимической коррозии металла обусловлено изменением свойств защитной пленки. Например, максимальная скорость коррозии цинка в дистиллированной воде наблюдается при 50-90 ^{0}C. Это связано с тем, что в этом интервале температур на металле образуется зернистая, плохо адгезированная пленка вторичных продуктов коррозии со слабыми защитными свойствами, в то время как ниже и выше этой температурной области образуется плотная пленка с высокой адгезией и высокими защитными свойствами.

С повышением температуры может значительно изменяться не только скорость коррозии, но и полярность электродов. Например, типическая пара железо-цинк в горячей водопроводной воде меняет свою полярность: потенциал цинка "облагораживается", и цинк становится катодом по отношению к железу (потенциал железа с повышением температуры становится отрицательнее потенциала цинка). Это явление устраняется введением в цинковое покрытие добавок: рения (0,01 *%)*, церия (0,1 *%)*, теллура (0,001%), бора (0,001%). Неодинаковая температура отдельных участков металлических конструкций (в котельных установках, в теплообменных аппаратах) приводит к возникновению термогальванических коррозионных пар, в которых более нагретые участки металла являются, как правило, анодами и подвергаются усиленной коррозии.

3.9.10. Давление

Давление ускоряет коррозию вследствие:

1) изменения растворимости газов-деполяризаторов в электролите;

2) облегчения процессов гидролиза растворенных в электролите солей;

3) появления механических напряжений в металле.

3.9.11. Контакт с другими металлами

Контакт в обычных условиях (без пассивирования металла)

Два металла, находящиеся в контакте друг с другом и имеющие разные электродные потенциалы, в электролите образуют гальванический элемент, работа которого влияет на скорость коррозии каждого из металлов; коррозия более электроотрицательного металла обычно усиливается, а более электроположительного ослабляется или иногда полностью прекращается.

Скорость коррозии металлов в морской воде, (г/м^2 ч), в контакте друг с другом:

Металлы	Без контакта	С серым чугуном	Со сталью Х18Н9Т	С бронзой	С цинком
Ст.3	0,045	0,031	0,073	0,080	0
Цинк	0,017	-	0,030	0,900	-

Коррозия стали Ст.3 усиливается в контакте с бронзой и нержавеющей сталью Х18Н9Т и уменьшается в контакте с серым чугуном, цинк полностью прекращает коррозию стали.

Для дюралюминия в морской воде контакты с медью, никелем, железом, оловом и свинцом ускоряют коррозию, а с цинком, кадмием и чистым алюминием - защищают его.

Таким образом, для основного металла (например, железа) при его коррозии катодные контакты (например, с медью) являются опасными, а анодные (например, с цинком) - защитными.

Степень влияния контакта на скорость коррозии основного металла зависит:

1) от природы металла (от его обратимого электродного потенциала в данных условиях и поляризуемости электродных процессов);

2) величины поверхности контакта - контактная коррозия металла тем опаснее, чем больше соотношение поверхностей катодного контакта и основного (анодного) металла, то есть если $S_к››S_а$.

На рис. 3.24 приведены поляризационные диаграммы, характеризующие различные случаи контактной коррозии металла (а - большой катод в контакте с малым анодом; б - большой анод в контакте с малым катодом).

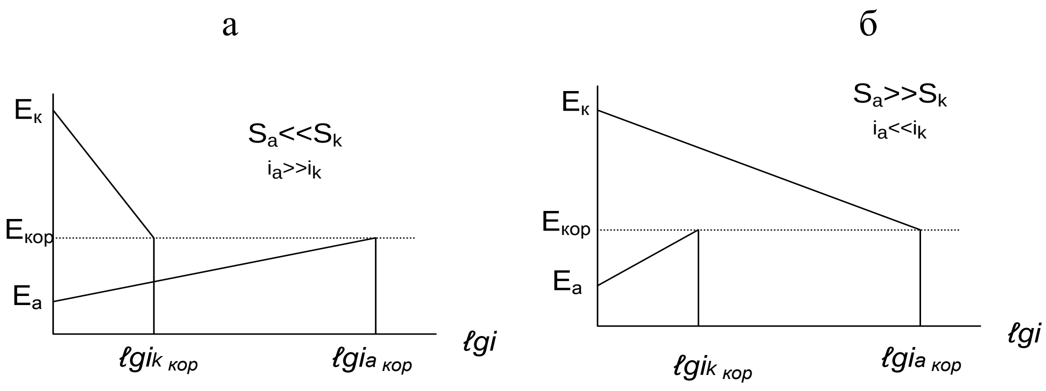


Рис. 3.24. Влияние соотношения площадей катода и анода на скорость контактной коррозии металла

Площадь разрушения металла (анода) возрастает с увеличением электропроводности среды и с увеличением разности потенциала электродов. Например, для пары железо-медь размеры разрушения металла в мягкой родниковой воде не превышают 5 см, а в морской воде они достигают десятков сантиметров.

Для борьбы с контактной коррозией металлов используют следующие методы:

1) во избежание опасных контактов необходимо конструирование металлических сооружений без опасных анодных деталей или участков с неблагоприятным соотношением поверхностей анодных и катодных участков (то есть избегать соотношения $S_K >> Sa$);

2) электроизоляцию разнородных металлов в месте их контакта с помощью изолирующих прокладок;

3) нанесение на поверхность металлов защитных покрытий (металлических или неметаллических), неопасных с точки зрения контактной коррозии, например, цинк по стали;

4) применение защитного (анодного) контакта, то есть присоединение к конструкции анодного протектора из металла, электродный потенциал и поверхность которого обеспечивают катодную деполяризацию всех металлов конструкций, то есть перевод их в катоды.

Контакт в условиях возможного пассивирования

В условиях возможного пассивирования (в присутствии окислителя и при отсутствии активаторов) контакт с катодным металлом может обеспечить наступление пассивного состояния основного металла и значительно снизить при этом скорость коррозии, то есть является катодным протектором.

Контакт с анодным металлом в этих условиях затрудняет наступление пассивности основного металла, а если последний находится в пассивном состоянии, может его депассивировать, что приводит к увеличению его коррозии.

3.9.12. Внешние токи

Коррозия металлов в электролитах представляет собой электрохимический процесс, скорость которого в значительной степени определяется поляризацией анодного и катодного процессов, то есть изменением потенциалов под влиянием протекающего в данной гальванической системе тока, генерируемого в процессе коррозии.

Если через корродирующий металл протекает постоянный электрический ток (анодного или катодного направления) от внешнего источника (например, от аккумулятора), то он поляризует металл анодно или катодно; при этом могут наблюдаться те же явления, что при анодной или катодной поляризации,

вызванной контактом корродирующего металла с другими металлами (более электроположительным или более электроотрицательным).

Поляризация внешним постоянным током в обычных условиях (без пассивирования металла)

При анодной поляризации корродирующего металла от внешнего источника постоянного тока (при подключении его к плюсу, а вспомогательного электрода - к минусу), увеличивается растворение металла. Оно возрастает с повышением анодной плотности тока и одновременно сопровождается разностным эффектом, то есть уменьшением растворения металла в результате работы его микрогальванических пар.

При катодной поляризации корродирующего металла от внешнего источника постоянного тока (при подключении его к минусу, а вспомогательного электрода - к плюсу), наблюдается защитный эффект, то есть уменьшение коррозии металла. Этот эффект возрастает с увеличением катодной плотности тока вплоть до полного прекращения электрохимической коррозии металла (когда потенциал катода поляризуемого металла достигнет значения его обратимого потенциала в данных условиях или станет отрицательнее этого значения). Защитный эффект при катодной поляризации металла от внешнего источника постоянного тока находит широкое применение в виде так называемой катодной электрохимической защиты.

Поляризация внешним постоянным током в условиях возможного пассивирования металла

В условиях возможного наступления пассивности (в присутствии окислителя и отсутствии активаторов) анодная поляризация металла от внешнего источника постоянного электрического тока (подключение к плюсу) может вызвать наступление пассивного состояния при достижении определенного значения потенциала металла, тем самым значительно снизится коррозия металла. Этот эффект тоже находит практическое применение в виде так называемой анодной электрохимической защиты.

Катодная поляризация от внешнего источника постоянного электрического тока (подключение к минусу) металла, пассивного в данных условиях, особенно в присутствии депассиваторов (например, хлорид - ионов), может депассивировать металл и тем самым значительно увеличить его коррозию.

3.9.13. Ультразвук

При воздействии ультразвука на корродирующий в электролите металл этой системе сообщается большая механическая энергия, и могут наблюдаться явления кавитации - возникновение в объеме электролита пузырьков диаметром от 5 до 50 мкм. Под влиянием ультразвука происходит ряд процессов:

1) перемешивание электролита, устраняющее концентрационную поляризацию;
2) активация реагирующих частиц, внедрение их в двойной электрический слой, ориентация ионов и молекул;
3) влияние на переходы электронов (за счет возбуждения электронных оболочек реагирующих частиц);
4) десорбционное и диспергирующее действие (десорбция кислорода с поверхности металла, разрушение защитных пленок);
5) местное повышение температуры и давления;
6) создание механических напряжений в металле и др.

Например, ультразвук облегчает выделение водорода и кислорода. Наложение ультразвука ускоряет в десятки раз растворение алюминия в растворах щелочей, облегчая растворение и удаление образующейся пленки гидроксида алюминия.

Ультразвук в одних случаях затрудняет наступление пассивности металлов (железо, медь, кадмий, сталь X18HST) в результате десорбции кислорода и диспергирования защитных пленок, а в других случаях (алюминий

и никель в растворе сульфата натрия, железо в растворе щелочи в присутствии хлоридов) облегчает пассивацию из-за удаления с поверхности металлов активаторов.

3.9.14. Облучение

Основными составляющими радиоактивного излучения являются: нейтроны, протоны, дейтроны, альфа-частицы, бэта-частицы, гамма- излучение. Радиационные эффекты сводятся к действию излучения на металлы, коррозионную среду и на электрохимическую коррозию.

Действие излучения на металлы состоит в нарушении их металлической решетки при упругих столкновениях с ядрами атомов тяжелых металлов и при термических преобразованиях, что приводит к изменению ряда свойств: понижению пластичности, возрастанию сопротивления пластической деформации, росту электропроводности, ускорению процессов диффузии, инициированию разовых превращений в металле.

Действие излучения на коррозионную среду (радиолиз) является процессом ионизации и возбуждения в результате поглощения энергии излучения, что изменяет химический потенциал коррозионной среды и приводит к распаду молекул на атомы и радикалы.

Кроме радиационного эффекта наблюдается также деструктирующий эффект - изменение структуры (деструкция, образование дефектов) защитной пленки в результате ее бомбардировки облучающими частицами. При этом возрастает диффузия и ионная проводимость в оксидной пленке, вплоть до полной потери защитных свойств пленки.

3.10. Атмосферная коррозия металлов

Атмосферная коррозия металлов является наиболее распространенным видом коррозии. Примерно 80 % металлических конструкций эксплуатируются в атмосферных условиях: машины и оборудование

промышленных предприятий, сельскохозяйственные машины, транспорт, мосты и др.

В наибольшей степени механизм и скорость атмосферной коррозии определяются степенью увлажненности поверхности корродирующих металлов. По этому признаку различают следующие виды атмосферной коррозии:

1) мокрую атмосферную коррозию - коррозию при наличии на поверхности металла видимой пленки влаги. Этот тип наблюдается при 100 %-й влажности воздуха, когда имеется капельная конденсация влаги на поверхности металла, а также при непосредственном попадании влаги на металл (дождь, обливание конструкции водой и др.);

2) влажную атмосферную - коррозию при наличии на поверхности тончайшей невидимой пленки влаги, которая образуется в результате капиллярной, адсорбционной или химической конденсации при относительной влажности воздуха ниже 100 %;

3) сухую атмосферную - коррозию при полном отсутствии пленки влаги на поверхности металла.

Деление это условно, т.к. в практических случаях возможны взаимные переходы одного типа коррозии в другой (рис. 3.25.).

По механизму протекания процесса атмосферная коррозия делится на электрохимическую (мокрая и влажная) и химическую (сухая).

На скорость протекания коррозии металла влияют следующие факторы:

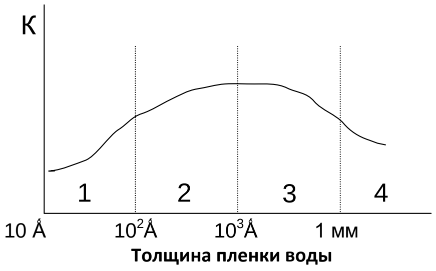


Рис. 3.25. Зависимость вида атмосферной коррозии от толщины воды на поверхности металла:

1- сухая, 2 – влажная, 3 – мокрая, 4 – жидкостная (при погружении в электролит)

1. Влажность воздуха является одним из главных факторов, способствующих образованию на поверхности металла пленки влаги. Поэтому скорость электрохимической коррозии металлов возрастает с увеличением относительной влажности воздуха. Для каждого металла и состава атмосферы существует определенное значение относительной влажности воздуха, называемое критической влажностью воздуха, при которой на поверхности металла появляется сплошная пленка влаги, и скорость коррозии резко возрастает.

2. Примеси в воздухе очень сильно влияют на скорость атмосферной коррозии металлов. Это могут быть посторонние газы и твердые частицы.

Посторонние газы (не входящие в состав атмосферы: сернистый и серный ангидриды, сероводород, хлор, хлористый водород).

Твердые частицы, попадающие на поверхность металла из воздуха, могут быть:

а) коррозионноактивными и действовать как депассиваторы (хлорид и сульфат натрия) либо как комплексообразователи (сульфат аммония). Кроме того, они увеличивают электропроводность пленки электролита и повышают гигроскопичность продуктов коррозии;

Атмосфера	Относительная скорость коррозии
Сухая континентальная	1-9
Морская чистая	38
Морская индустриальная	50
Индустриальная	65
Индустриальная, сильно загрязненная	100

б) адсорбентами (частицы угля), которые облегчают адсорбцию газов и влаги из воздуха;

в) инертными (песок), которые облегчают капиллярную конденсацию влаги на поверхности металла.

3. Большое влияние оказывают на скорость атмосферной коррозии характер атмосферы и географический фактор. Наиболее агрессивными являются сильно загрязненные индустриальные атмосферы, а наименее агрессивными - чистые и сухие континентальные атмосферы.

Приближенная характеристика скорости атмосферной коррозии различных металлов в городской атмосфере:

Металлы	Pb	Al	Sn	Cu	Ni	Zn	Fe
Скорость коррозии мкм/год	4	8	12	12	32	50	200

Влияние географического фактора на атмосферную коррозию металлов изучается на коррозионных станциях, расположенных в районах с различными климатическими условиями: во влажных субтропиках, в средней полосе, в Заполярье.

Основным фактором агрессивности незагрязненной атмосферы является влажность воздуха, а также общее время нахождения влажной пленки на поверхности металла (длительность увлажнения поверхности металла). Эта величина складывается из следующих слагаемых: продолжительность дождей, туманов, выпадения рос, продолжительность высыхания поверхности металла после каждого выпадения осадков, продолжительность оттепели в зимний период года. Эти слагаемые зависят от влажности воздуха, температуры и скорости ветра и других метеорологических условий.

4. Большое влияние на атмосферную коррозию металлов оказывает температура. Повышение температуры при постоянной абсолютной влажности воздуха (то есть при постоянном содержании в воздухе водяных паров) приводит к уменьшению его относительной влажности, что затрудняет конденсацию влаги на поверхности металла или облегчает испарение пленки влаги. Это приводит к уменьшению скорости атмосферной коррозии металла. Обратный эффект оказывает понижение температуры, которое облегчает

конденсацию влаги на поверхности металла, затрудняет испарение пленки влаги и приводит к ускорению коррозионного процесса.

Методы защиты металлов от атмосферной коррозии

Для защиты металлов от атмосферной коррозии широко применяют нанесение различных покрытий:

1) неметаллических (смазки, лакокрасочные);

2) металлических (цинковых, никелевых, многослойных);

3) неметаллических неорганических (оксидных, фосфатных).

Рациональными являются методы, воздействующие на контролирующий процесс влажной атмосферной коррозии:

1) торможение анодного электродного процесса путем легирования стали легкопассивирующимися металлами (хром, алюминий, никель) или катодными добавками (медь), облегчающими пассивирование стали в условиях атмосферной коррозии;

2) введение пассивирующих (окислительных) пигментов в лакокрасочные покрытия и смазки (например, цинковый крон) и уменьшение загрязненности воздуха.

3) уменьшение слоя электролита на поверхности корродирующего металла путем уменьшения влажности (осушки) воздуха, затруднения конденсации влаги (например, отапливанием помещения) и уменьшения загрязненности воздуха.

Все шире используют ингибиторы коррозии:

1) контактные, наносимые на контактные изделия обработкой их в водных растворах ингибиторов;

2) летучие (нитриты, карбонаты и бензоаты дициклогексиламина или моноэтаноламина), применяемые для защиты изделий при их хранении и транспортировке в контейнерах или при их упаковке в оберточные материалы.

3.11. Подземная коррозия металлов

Подземной (грунтовой) коррозии подвергаются металлические изделия, соприкасающиеся с почвой или располагающиеся в ней. Это различные трубопроводы (нефте -, газо -, водо -), канализационные сети, кабели, баки и емкости, сваи и др. Особенно сильное разрушение наблюдается у подземных сооружений, находящихся в зоне действия блуждающих токов.

Почва и грунт содержат различные химические реагенты и влагу и обладают ионной проводимостью. Это делает их коррозионно-активными электролитами и приводит к электрохимической коррозии эксплуатирующихся в них металлических сооружений. Точнее, их можно рассматривать как твердые микропористые электролиты с большой макро- и микронеоднородностью строения и свойств, а также почти полным отсутствием механического перемешивания и конвекции их твердой основы.

В подавляющем большинстве случаев, за исключением очень сухих почв и грунтов, подземная коррозия металлов протекает по электрохимическому механизму. Наиболее характерным катодным процессом в подземных условиях является кислородная деполяризация с преобладанием торможения транспорта кислорода к металлу. Транспорт кислорода в почве и грунте к поверхности корродирующего металла осуществляется направленным течением газообразной или жидкой фазы, конвективным перемешиванием этих фаз или диффузией кислорода в газообразной или жидкой средах. В сильно кислотных грунтах может происходить и водородная деполяризация.

Подземную коррозию принято разделять на два вида:

1) грунтовую, обусловленную взаимодействием металлических сооружений с коррозионно-активным грунтом;

2) коррозию блуждающими токами (электрокоррозию), связанную с действием внешних блуждающих токов, что приводит к дополнительному разрушению этих конструкций. Это во много раз опаснее первого. Источниками блуждающих постоянных токов являются электрические

железные дороги, трамваи, работающие на постоянном токе гальванические установки, электрозаземления постоянного тока и др.

Электрический ток, протекающий через электролит, в котором находится металлическая конструкция (например, в морской воде или во влажном грунте), влияет на скорость и характер распределения коррозионных разрушений.

Если электрический ток постоянный, то участки металлического изделия, где положительные заряды (катионы) выходят в электролит, является анодами и подвергаются электрокоррозии, то есть дополнительному растворению, пропорциональному силе этого тока. Участки, где положительные заряды переходят из электролита в металл, являются катодами, на них протекают катодные процессы восстановления деполяризаторов, что в какой-то мере снижает скорость их коррозионного разрушения.

В зависимости от условий могут быть следующие случаи контроля подземной коррозии металлов:

1) во влажных грунтах - преимущественно катодный контроль;

2) в рыхлых и сухих грунтах - преимущественно анодный контроль;

3) при наличии аэрационных пар (пар неравномерной аэрации на протяженных сооружениях, например, трубопроводах) - смешанный катодно-омический контроль.

В большинстве практических случаев коррозия подземных сооружений протекает с преимущественно катодным контролем, обусловленным торможением транспорта кислорода к металлу.

<u>Для грунтовой коррозии характерны следующие особенности:</u>

1) возникновение и работа микрокоррозионных пар вследствие различия проницаемости отдельных участков грунта, местной неоднородности грунтов, различной глубины залегания участков металлической конструкции в грунте и т.д.

2) большое влияние омического сопротивления грунта, что определяет работу микрокоррозионных пар;

3) коррозионные разрушения носят преимущественно язвенный характер.

На грунтовую коррозию металлов влияют следующие факторы:

1. Наличие влаги делает грунт электролитом и вызывает химическую коррозию находящихся в нем металлов. Увеличение влажности грунта облегчает протекание анодного процесса (затрудняет пассивацию металла), уменьшает электрическое сопротивление грунтов. Однако одновременно затрудняется катодный процесс (уменьшается аэрируемость грунта и скорость диффузии кислорода к поверхности металла). Поэтому зависимость скорости коррозии металлов от влажности грунтов имеет вид кривой с максимумом. При большом избытке воды в грунте скорость коррозии падает вследствие торможения катодного процесса (рис. 3.26).

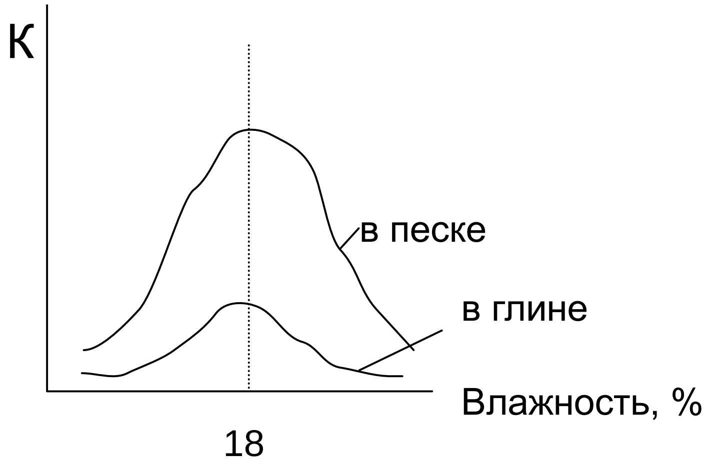


Рис. 3.26. Зависимость скорости коррозии от влажности грунта

2. Воздухопроницаемость грунтов зависит не только от влажности, но и от его состава, плотности. Повышение воздухопроницаемости грунтов обычно ускоряет коррозионный процесс, так как облегчается протекание катодного процесса.

Неравномерность аэрации поверхности металлических сооружений приводит к образованию аэрационных гальванических пар: на участках, более аэрируемых (песок), локализуется катодный процесс, а на менее аэрируемых (глина) - анодный процесс.

3. Электропроводность грунтов зависит главным образом от его влажности, состава и количества его солей, а также от структуры.

Увеличение засоленности грунта действует следующим образом:

а) облегчает протекание анодного процесса в результате депассивирующего действия, особенно ионов галогенидов;

б) облегчает протекание катодного процесса, например, в присутствии солей железа;

в) снижает электрическое сопротивление.

Часто величина электропроводности грунтов с достаточной точностью характеризует их коррозионную агрессивность для стали и чугуна (за исключением водонасышенных грунтов).

4. Кислотность грунтов колеблется от pH = 3 до 9. Кислые грунты ускоряют коррозию металлов в результате повышения растворимости вторичных продуктов коррозии и возможной дополнительной катодной деполяризации водородными ионами.

5. Неоднородность грунта по структуре, плотности, составу, кислотности и др. приводит к возникновению микорокоррозионных пар и усилению коррозии металла и ее неравномерности.

6. Микроорганизмы, находящиеся в большом количестве в почвах и грунтах, могут вызвать значительное местное ускорение коррозии металлов.

Наибольшую опасность представляют анаэробные сульфат-редуцирующие бактерии, которые развиваются в кислых, глинистых и болотных грунтах, где возникают анаэробные условия. Эти бактерии в процессе жизнедеятельности восстанавливают содержащиеся в грунте сульфаты, потребляя образующийся в катодном процессе водород до сульфид-ионов, при этом выделяется кислород:

$$\mathbf{MgSO_4 + 4H^+ + 4e \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2S + O_2}$$

Выделившийся кислород обеспечивает протекание катодной деполяризационной реакции грунтовой коррозии в анаэробных условиях. Сероводород уменьшает перенапряжение водорода в кислых и слабокислых

грунтах, облегчая протекание катодного процесса в этих условиях. Сульфид-ионы действуют как депассиваторы, а также связывают ионы железа в труднорастворимые и малорастворимые сульфиды, растормаживая этим анодный процесс коррозии стали. По даннымнекоторых исследователей, скорость коррозионного разрушения стали при воздействии анаэробных бактерий может возрастать до 20 раз.

Из аэробных бактерий наибольшее значение имеют серобактерии, которые в процессе жизнедеятельности окисляют сероводород в серу, а затем в серную кислоту по уравнениям:

$$\mathbf{2H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + S_2}$$

$$\mathbf{S_2 + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 2H_2SO_4}$$

Образующаяся серная кислота вызывает интенсивную коррозию стальных конструкций.

7. Температура грунта, которая в зависимости от географической широты, времени года и суток может меняться в интервале от -50 до +50 °С, влияет на скорость электродных процессов электрохимической коррозии металлов. Обычно наблюдается экспоненциальное возрастание скорости грунтовой коррозии металлов с ростом температуры. Особенно резко повышается скорость коррозии металлов при оттаивании грунтов и почв и резко замедляется при замерзании грунтовой воды.

Методы борьбы с подземной коррозией металлов

Применяют следующие методы защиты подземных сооружений от коррозии.

1. Нанесение защитных изолирующих покрытий. Противокоррозионные защитные покрытия являются основным средством зашиты. На трубопроводы чаще всего наносят битумные покрытия толщиной 3 (нормальное), 6 (усиленное) или 9 (весьма усиленное) мм. Применяются также покрытия на основе липких лент – поливинилхлоридных или полиэтиленовых общей толщиной 0,3 - 0,6 мм, петролатумные, цементные и каменноугольно-пековые покрытия.

2. Часто одних покрытий для защиты бывает недостаточно. Тогда их используют в сочетании с электрохимической катодной защитой. Изделие

подключают к отрицательному полюсу источника постоянного тока, в качестве которого используют аккумуляторные батареи, селеновые выпрямители, генераторы постоянного тока. В другом варианте защиты могут к изделию присоединять протекторы из металлов с электродным потенциалом более отрицательным, чем у защищаемого метала. Например, для защиты стальных изделий используют протекторы из сплавов магния, цинка.

3. Создание искусственной среды вокруг протяженных подземных металлических сооружений (магистральных трубопроводов) затруднено большим объемом работ и высокими затратами. Для этого при засыпке трубопроводов применяют отходы нефтехимии, песок; кислые грунты подвергают известкованию. При наличии дешевого каменноугольного или торфяного дегтя его добавляют в грунт и, таким образом, гидрофобизируют его.

4. Специальные методы укладки используют для защиты подземных сооружений от воздействия грунта и грунтовых вод. При этом трубопроводы, кабели размещают на неметаллических подкладках в специальном коллекторе или защитном кожухе из металла или железобетона.

Для борьбы с электрокоррозией (коррозией блуждающими токами) применяют специальные методы:

1. Борьба с утечкой газа. Ее ведут двумя путями:

а) уменьшением падения напряжения в рельсах трамваев, электрических железных дорог и метрополитена (уменьшают расстояние между тяговыми подстанциями, увеличивают сечение рельсов, уменьшают сопротивление стыков рельсов, увеличивают число «отсасывающих» пунктов, увеличивают число междурельсовых и междупутных соединителей);

б) повышением переходного сопротивления между токоносителем (рельсом, гальванической установкой и др.) и землей (это достигается соответствующей пропиткой деревянных шпал, применением щебеночного балласта, надежной электроизоляицией установок и др.).

2. Дренажные установки, которые отводят блуждающие токи из анодной зоны подземного сооружения в рельсовую сеть или на отрицательную шину тяговой подстанции.

3. Токоотводы и секционирование. При наличии устойчивых анодных зон на трубопроводе разрушение может быть перенесено на специальное заземление (токоотвод). Поступающий в трубопровод электрический ток выходит в грунт через заземление, которое при этом постепенно разрушается.

Секционирование трубопроводов осуществляется с помощью изолирующих вставок (резиновых прокладок, текстолитовых шайб).

3.12.Противокоррозионная профилактика

Способы зашиты металлических изделий от коррозии можно разделить на активные и пассивные.

К пассивной защите относятся использование защитных покрытий, электрохимическая защита, применение ингибиторов коррозии. Они служат для охраны изделий от агрессивного воздействия окружающей среды.

К активной защите, противокоррозионной профилактике относятся методы воздействия на саму коррозионную среду с целью снизить её агрессивность или ослабить её коррозионное влияние на металл (изменяют условия контакта металла с коррозионной средой). К профилактике относятся:

1) правильный выбор материалов и формы конструктируемого объекта;

2) обезвреживание стоков и испарений, улавливание пыли, газов, туманов, чтобы не допустить их перехода в окружающую среду;

3) уменьшение влажности воздуха;

4) герметизация машин и устройств;

5) забота об исправном состоянии машин и оборудования (не допускать протечек, розлива коррозионно-активных жидкостей);

6) забота об исправном состоянии электросети (не допускать утечек электрического тока).

3.12.1. Выбор формы конструкции

Неправильные геометрические характеристики спроектированных конструкций могут быть часто существенным фактором при развитии коррозии металла. Иногда проект, безупречный с конструкторской или с эстетической точек зрения, содержит детали, форма которых облегчает протекание коррозии. Это способствует разрушению конструкции и увеличивает стоимость ее ремонтов.

Правильно выполненная конструкция должна отвечать принципам:

1. Конфигурация конструкции не должна способствовать накоплению влаги и пыли. Если невозможно этого избежать, то надо предусмотреть отверстия для удаления собирающейся воды или пыли. Отверстия нужно разместить так, чтобы осушка была полной. Частично или полно закрытые пространства должны быть снабжены хорошей дополнительной вентиляцией. На рис. 3.27 представлены примеры правильных и неправильных конструкторских решений с точки зрения накопления влаги на поверхности изделия.

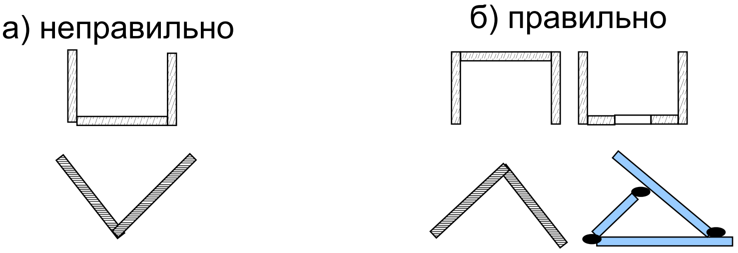


Рис. 3.27. Расположение элементов конструкций

2. При проектировании емкостей любого типа следует предусмотреть их полное опорожнение и осушку, также исключить возможность накопления влаги под емкостью (рис. 3.28).

3. Серьезной проблемой является конденсация паров в месте контакта горячего газа с холодным металлом. Часто сконденсированная жидкость является агрессивным раствором (например, серная и сернистая кислоты, которые конденсируются из выхлопных газов металлургических производств). Противодействовать этому явлению можно путем проектирования трубопроводов с двойными стенками, а также подбором такой рабочей температуры, при которой не наступает конденсации паров.

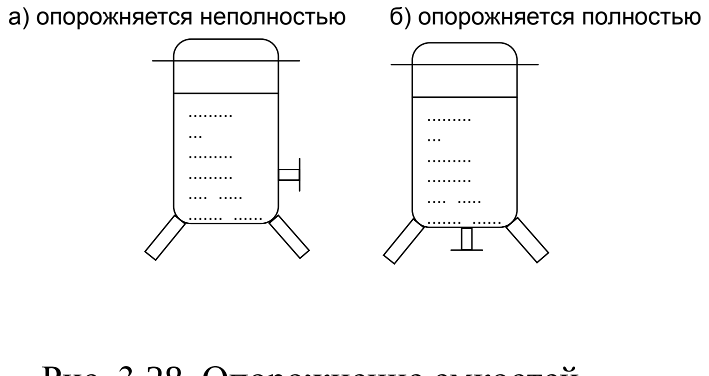


Рис. 3.28. Опорожнение емкостей

4. Если в конструкции есть щели, где могут собираться влага и пыль, то это способствует возникновении коррозии (рис. 3.29).

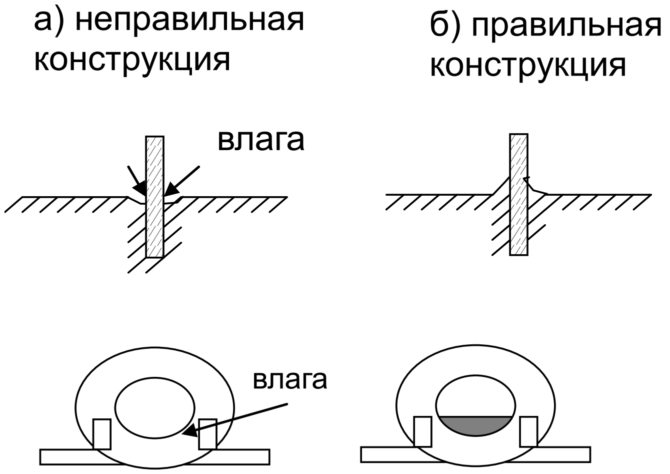


Рис. 3.29. Возникновение щелевой коррозии

5. Когда невозможно избежать образования щелей, следует заполнить их металлом (при сварке) или замазкой (рис. 3.30).

6. В конструкции не должно быть острых краев, на которые невозможно нанести равномерный по толщине слой защитного покрытия (рис. 3.31).

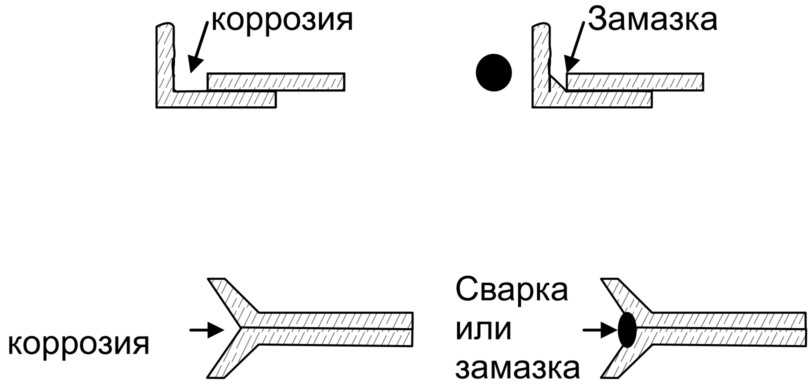


Рис. 3.30. Заполнение щелей в конструкциях

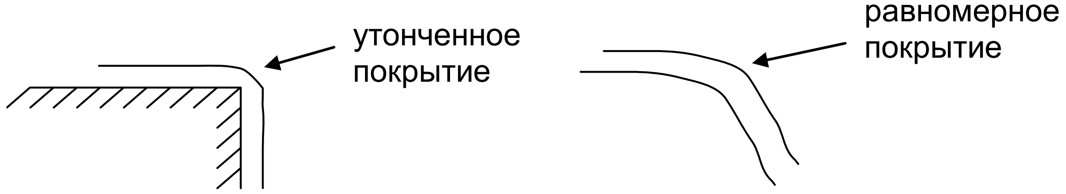


Рис. 3.31. Покрытия на углах конструкций

7. Конструкции необходимо проектировать таким образом, чтобы не было резких изменений направления потока жидкости особенно при больших скоростях движения потока. Иначе создаются условия для протекания эрозии

металла. Нежелательно также наличие «мертвых зон» (пространств, где нет движения жидкости), где может начаться местная коррозия вследствие выпадения осадков или роста концентрации агрессивных компонентов в электролите.

8. Наконец, следует избегать условий, при которых возникают слишком большие механические напряжения материала, имеющих склонность к коррозионному растрескиванию под напряжением (нержавеющие стали, латуни, дюралюминий).

3.12.2. Выбор конструкционных материалов

На выбор конструкционного материала оказывает влияние множество различных факторов, например:

1) механическая прочность;

2) общая коррозионная стойкость;

3) цена;

4) дефицитность и др.

Рациональный выбор материала дожжен учитывать также возможность возникновения контактных коррозионных пар. Наилучшим выходом явилось бы применение одного вида материала для изготовления всей конструкции. Однако практически и с точки зрения экономики, и прочностных показателей в большинстве случаев выполнение этого условия невозможно.

Всегда надо придерживаться следующих принципов:

1. Металл для винтов, заклепок, сварных швов должен быть более благороден, чем металл, из которого выполнены соединяемые детали (рис. 3.32)

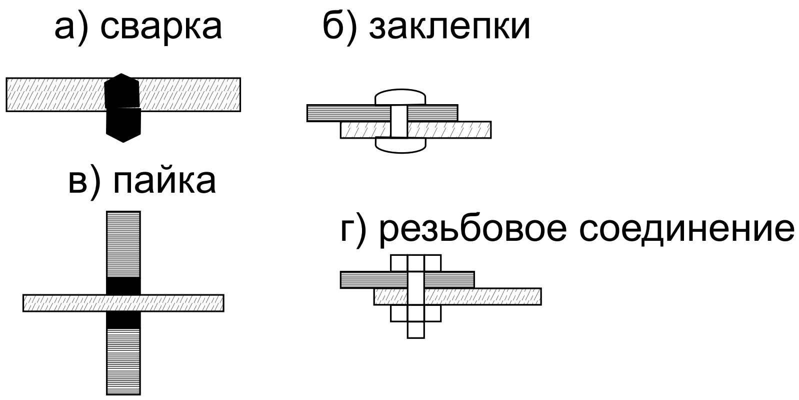


Рис. 3.32. Способы соединения металлических деталей

2. При использовании в одной конструкции различных металлов их следует разделять изолирующими прокладками или уплотнениями (рис.3.33).

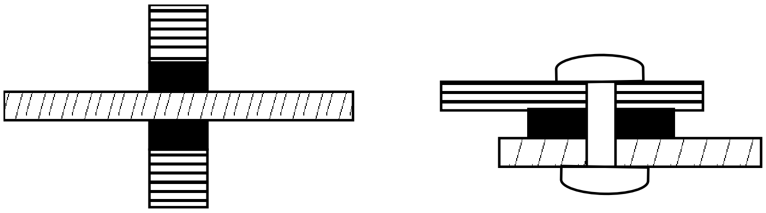


Рис. 3.33. Прокладка и уплотнение

3. На оба соединяемых металла следует наносить лакокрасочные покрытия. Если лакокрасочное покрытие нанесено только на менее благородный металл, то даже незначительное повреждение такого покрытия может вызвать в этом месте усиленную коррозию.

3.12.3. Выбор способа соединения металлов

С точки зрения коррозии, соединение различных металлов друг с другом может быть причиной образования щелей, карманов и углублений, структурных неоднородностей, возникновения контактной коррозии. Общий принцип здесь следующий: в конструкциях материалы должны быть подобраны таким образом, чтобы в случае возникновения гальванического элемента анодная поверхность была гораздо больше катодной.

1. Сварка - наиболее широко распространенный в промышленности метод соединения металлов. С точки зрения коррозии, соединение деталей встык более рационально, чем соединение внахлестку (рис. 3.34).

а) встык б) внахлест

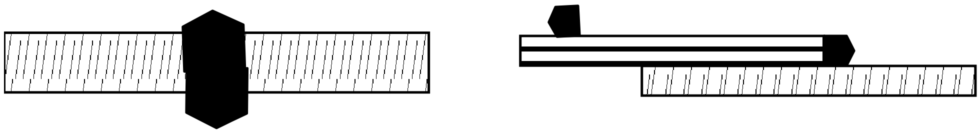


Рис. 3.34. Сварка металлов

Не рекомендуется выполнение прерывистых сварных швов. С коррозионной точки зрения с электролитом должна контактировать как можно меньшая поверхность сварного шва (рис. 3.35).

а) неправильно б) правильно

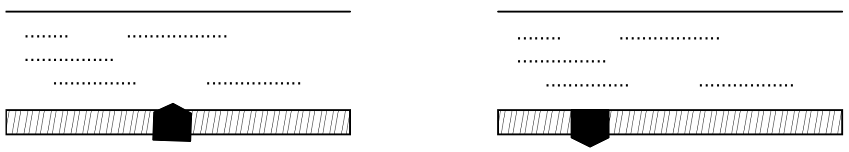


Рис. 3.35. Контакт сварного шва с электролитом

2. Пайка менее желательна, чем сварка, так как при этом создается значительная разность потенциалов между припаем и спаиваемыми металлами. Кроме того, применяемые флюсы образуют с водой агрессивные растворы, которые могут вызвать коррозию металлов. Поэтому остатки флюса должны быть полностью устранены.

3. Резьбовые и заклепочные соединения всегда могут привести к образованию узких щелей. Поэтому при соединении неодинаковых металлов следует резьбовому соединению предпочитать сварку. Резьба должна быть покрыта смазкой, содержащей ингибитор коррозии. При клепке поверхность контакта надо перед соединением также предохранять от коррозии.

4. Склеивание в последнее время приобретает в промышленности все большее значение. С точки зрения коррозии, склеивание целесообразно, если при этом образуются электрически изолированные соединения. Однако этот метод мало применяется для агрессивных сред. Наилучшие антикоррозионные и прочностные характеристики достигаются при использовании многокомпонентных клеев, требующих горячей сушки.

3.13. Способы защиты металлов от коррозии

Классификация способов защиты металлов от коррозии приведена в таблице.

Способы защиты металлов от электрохимической коррозии													
Комбинированные способы			Воздействие на агрессивную среду				Воздействие на металл	Изменение условий контакта металла и агрессивной среды					
											Электрохимическая защита		
Комплекс воздействия на среду	Комплекс воздействия на металл	Комплекс воздействия на агрессивную среду и металл	Ингибирование	Обработка среды – деаэрация (удаление кислорода)	Осушка воздуха	Рациональное конструирование изделий	Легирование металлов	Изоляция металла от среды	Нанесение защитных покрытий	Пассивирование поверхности металла (термообработка, полирование)	Катодная защита	Протекторная защита	Анодная защита

3.13.1. Легирование металлов

Легирование является эффективным средством повышения стойкости металлов к воздействию агрессивных сред. Например, легирование железа хромом или алюминием способствует повышению стойкости к окислению, а введение небольших добавок меди, хрома или никеля улучшает стойкость железа в атмосфере.

Легирование особенно эффективно способствует повышению коррозионной стойкости, если происходит сплавление активного металла с пассивирующими, в результате чего образуется пассивный сплав (например, железо-хром, никель-медь). Аналогичным образом скорость коррозии можно уменьшить на порядок при сплавлении активных металлов или сплавов с небольшим количеством более благородного металла. Благородный металл облегчает протекание катодного процесса коррозии и тем самым повышает плотность анодного тока до критического значения, необходимого для пассивации металла. Примерами служат сплавы стали и титана с палладием и платиной. Эти сплавы стойки в серной кислоте при таких концентрациях и температурах, при которых чистые металлы разрушаются очень быстро.

Дадим краткую характеристику конструкционных металлов и сплавов.

Стали делятся не инструментальные и конструкционные. Последние имеют наибольшее значение в антикоррозионной технике. По химическому составу они делятся на три группы:

1) углеродистые стали, в которых главным компонентом кроме железа, является углерод; остальные компоненты - это загрязнения, которые невозможно удалить в процессе выплавки (в сумме их количество составляет до 2,5 %);

2) низколегированные стали, в которых помимо железа и углерода имеется один или несколько других элементов (хром, марганец, кремний, никель, медь, молибден, алюминий, кобальт и др.). Их суммарное количество обычно не превышает 2,5 %;

3) высоколегированные стали, в которых содержание легирующих компонентов, особенно хрома, никеля, марганца, превышает 2,5 % (например, сталь Х18Н9Т содержит 18 % хрома, 9 % никеля, 1% титана).

Свойства углеродистых сталей определяются содержанием углерода, причем с ростом количества углерода коррозионная стойкость снижается. В естественных коррозионных средах (атмосфера, вода, почва) углеродистые стали подвергаются сплошной коррозии. Углеродистые стали нестойки к воздействию большинства органических и неорганических (кроме высококонцентрированной серной) кислот, но проявляют хорошую стойкость в щелочной среде, за исключением горячей концентрированной щелочи, в которой развивается межкристаллитная коррозия.

Низколегированные стали с точки зрения коррозионной стойкости не лучше углеродистых. Легирующие добавки лишь повышают механическую прочность. Исключение составляют, так называемые, кортены. Благодаря содержанию меди, хрома и фосфора на поверхности таких сталей образуются плотные слои продуктов коррозии, хорошо прилегающие к металлу и ограничивающие доступ кислорода и влаги, предохраняя металл от дальнейшей коррозии. В остальном низколегированные стали ведут себя подобно углеродистым.

Высоколегированные стали содержат хром, никель, марганец, молибден и др. Коррозионная стойкость этих сталей определяется образованием тонкого защитного оксидного слоя на их поверхности. Такие стали имеют хорошую стойкость во многих природных и химических средах. В морской воде и других средах, содержащих хлорид-ионы, стали подвергаются язвенной коррозии. В некоторых случаях высоколегированные стали могут подвергаться межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением.

Чугуны делятся на легированные и нелегированные. Нелегированные чугуны характеризуются меньшей коррозионной стойкостью по сравнению с углеродистыми сталями вследствие большей неоднородности структуры. Способствуют коррозии и включения графита. Поэтому белый чугун, не

содержащий графита, во многих средах более стоек, чем серый. Нелегированные чугуны корродируют в тех же средах, что и углеродистые стали.

Легированные чугуны содержат в качестве добавок медь, алюминий, никель, кремний, фосфор, хром, марганец. С повышением содержания добавок увеличивается стойкость чугуна к воздействию агрессивных сред (кислот и щелочей).

Алюминий и его сплавы характеризуются высокой коррозионной стойкостью во многих средах. Это следствие образования на их поверхности тонких слоев оксида алюминия, обладающего хорошими защитными свойствами в нейтральных растворах. Сильные неокисляющие кислоты и щелочи растворяют оксидный слой. Поэтому алюминий непригоден для работы в этих средах, исключение составляет концентрированная азотная кислота, являющаяся сильным окислителем.

Алюминий стоек к воздействию газов - сероводорода, сернистого ангидрида, аммиака. Чем выше степень чистоты алюминия, тем большую коррозионную стойкость он проявляет.

Алюминиевые сплавы имеют по сравнению с чистым алюминием высокие механические характеристики. К сожалению, при этом ухудшаются их антикоррозионные свойства. Поэтому часто детали из сплава дюраль (алюминий- медь-магний) покрывают тонким слоем чистого алюминия. Коррозионная стойкость сплавов алюминия зависит от содержания в них отдельных компонентов и от однородности структуры сплава. Сплавы алюминия подвержены межкристаллитной коррозии, коррозии под напряжением, контактной коррозии (особенно при контакте с медью, свинцом, сталью). Алюминий и его сплавы абсолютно стойки к нормальной атмосфере, но в промышленном и морском воздухе, где содержатся агрессивные соли и газы, их стойкость снижается. При этом коррозия может быть сплошной или язвенной.

Высока стойкость сплавов алюминия в хорошо аэрируемых почвах и природных водах с pH от 4,5 до 8,5. В болотистых, щелочных, плохо аэрируемых почвах, загрязненных водах стойкость сплавов алюминия снижается и приближается к стойкости углеродистых сталей.

Цинк широко применяется в качестве защитного покрытия стальных конструкций, подвергающихся воздействию воздуха и природных вод. В чистом воздухе цинк коррозионностоек. На его поверхности образуется равномерный слой продуктов коррозии. В промышленном воздухе и в морской атмосфере коррозия цинка возрастает. В нейтральной и слабощелочной почвах коррозионная стойкость цинка равна стойкости стали в тех же условиях.

В коррозионных водах скорость коррозии цинка в несколько раз меньше, чем скорость коррозии железа, причем наибольшая стойкость цинка проявляется при pH от 9 до 11. С ростом температуры коррозия цинка резко усиливается. В интервале температур от 50 до 90°С слой продуктов коррозии цинка имеет зернистую структуру и плохо сцеплен с поверхностью металла, что ведет к усиленной коррозии последнего. При температурах ниже 50 °С и выше 90°С образуется хорошо сцепленная с поверхностью металла пленка продуктов коррозии цинка, хорошо защищающая основной металл от разрушения.

3.13.2. Электрохимическая зашита

Электрохимической зашитой называется противокоррозионное мероприятие, основанное на поляризации металлических конструкций, находящихся в коррозионной среде, постоянным электрическим током.

Электрохимическая зашита называется катодной защитой, а осуществляемая с помощью анодной поляризации - анодной защитой. Катодная защита может выполняться двумя путями:

1) присоединением к защищаемой конструкции металла, имеющего в данной среде достаточно отрицательный потенциал (протекторная защита);

2) с помощью внешнего источника постоянного электрического тока (собственно катодная зашита).

Катодная защита

Катодную поляризацию металлической конструкции осуществляют при помощи источника постоянного тока. К его положительному полюсу присоединяют вспомогательный, чаще всего нерастворимый, анод, а к отрицательному - защищаемую металлическую конструкцию. В образовавшейся электрической цепи ток течет от положительного полюса по направлению к аноду, далее через коррозионную среду направляется на защищаемую конструкцию, а из нее возвращается к отрицательному полюсу источника тока (рис. 3.36).

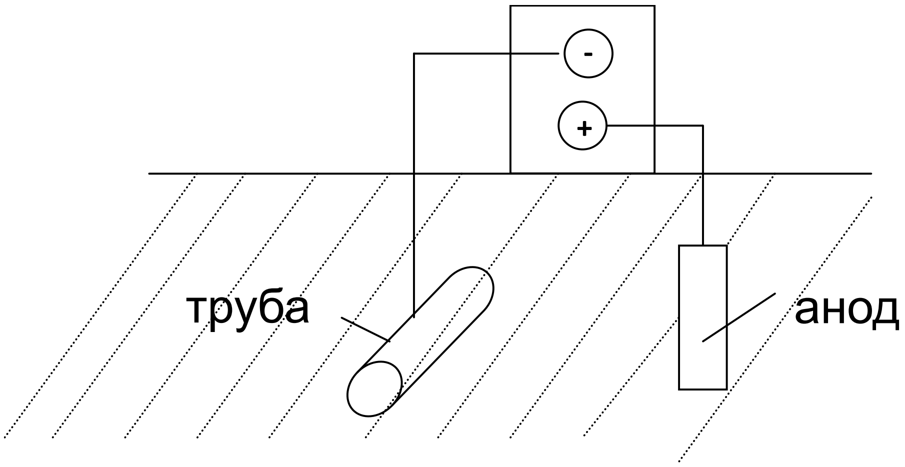


Рис. 3.36. Схема катодной защиты

Внешний ток поляризует катодные участки микрогальванических элементов на поверхности металлической конструкции до значений потенциала анодных участков разомкнутого элемента. Поверхность металла становится эквипотенциальной (потенциалы анодных и катодных участков равны). Поэтому коррозионный ток больше не протекает и коррозия металла прекращается. На всей поверхности изделия протекают только катодные реакции восстановления деполяризатора – кислорода (рис. 3.37).

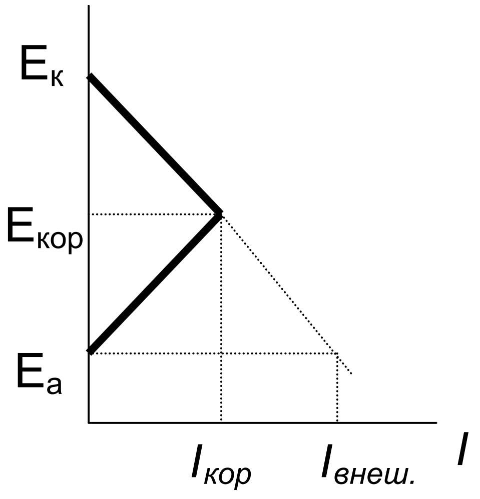


Рис. 3.37. Поляризационная диаграмма катодной защиты

Катодная защита относится к наиболее действенным методам борьбы с коррозией. Ее используют для защиты химической аппаратуры, подземных металлических конструкций (трубопроводов, резервуаров, кабелей), конструкций, погруженных в морскую воду (подводных частей судов, плавучих доков, стальных укреплений набережных, балластных емкостей) и др.

Для подавления коррозии часто нет необходимости держать защищаемую конструкцию непрерывно под током, а достаточно включать его периодически. При этом защита, включенная на 10 минут в сутки снижает скорость коррозии в 3 раза, на 1 час в сутки – в 5 раз.

Этот способ позволяет экономически выгодно использовать катодную защиту даже там, где при применении классического варианта защиты затраты непомерно велики, например, в крупных гидротехнических сооружениях.

Протекторная зашита

К коррозирующей конструкции, находящейся в среде электролита, например, стальной детали в морской воде, присоединяют электрод, изготовленный из сплава весьма электроотрицательных металлов (магния, цинка). В образовавшейся контактной паре стальная конструкция служит катодом, а присоединенный электрод – анодом. Благодаря работе контактной

пары в цепи проявляется электрический ток. Анод (протектор) постепенно растворяется, а потенциал электрической конструкции благодаря этому снижается до такой величины, что на всей ее поверхности становятся возможными только реакции восстановления деполяризатора (катодные реакции) (рис. 3.38).

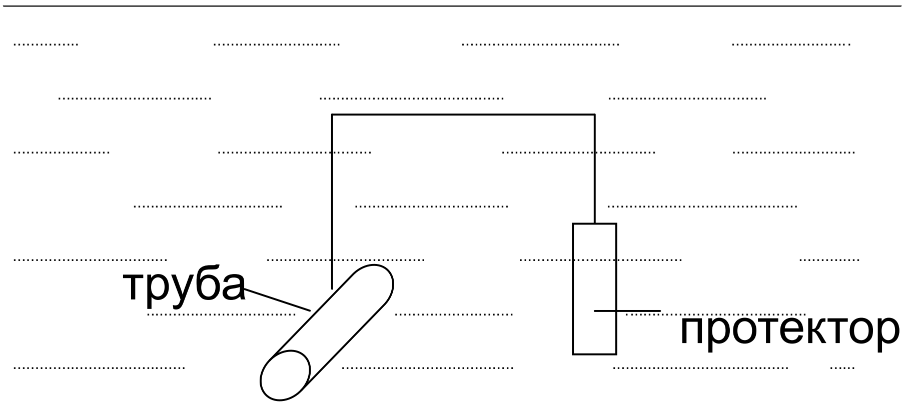


Рис. 3.38. Схема протекторной защиты

Протекторная защита нашла широкое применение в нефтедобывающей промышленности, для защиты от коррозии стенок резервуаров, хранения сырой нефти. Используются протекторы на магниевой основе ПМР-5,ПМР-12,ПМР-20 (соответственно протектор магниевый, резервуарный массой 5,12, 20 кг). Теоретические расчеты показывают, что для эффективной защиты резервуара ёмкостью 200 ... 20000 м^3 потребуется от 9 до 67 протекторов типа ПМР-20. Срок службы протекторов - 5 лет. По истечении этого срока проводится их замена.

Анодная защита

Анодная поляризация стальной конструкции, находящейся в соприкосновении с коррозионной средой, например, с серной кислотой достигается с помощью внешнего источника постоянного электрического тока. Положительный полюс источника тока соединяется с защищаемой конструкцией, а отрицательный полюс - со вспомогательным катодом. Анодная защита основана на смещении потенциала стальной конструкции в положительном направлении в область потенциалов, соответствующих пассивному состоянию, а в дальнейшем – на поддержание этого состояния. В

пассивном состоянии скорость процесса анодного растворения (коррозии) металла резко замедляется (рис. 3.39).

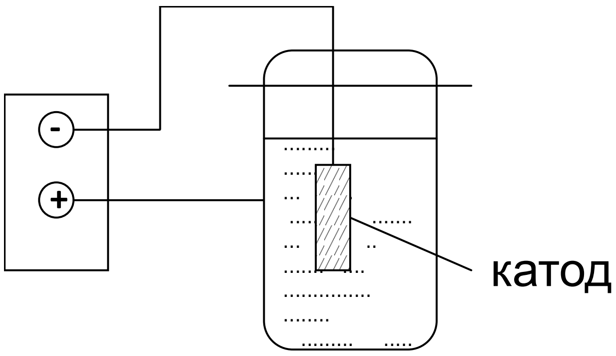


Рис. 3.39. Схема анодной защиты

Анодная защита действенна только тогда, когда металл или сплав могут пассивироваться при действии анодной поляризации в данной коррозионной среде. В противном случае при наложении положительного потенциала коррозия металла будет усиливаться. Анодная защита применяется главным образом в химической промышленности для защиты аппаратуры и емкостей из нержавеющей сталей, титана и других пассивирующихся металлов.

Анодная защита была использована для защиты резервуара для хранения нового азотного удобрения в Северодонецке. Испытывая ее, залили в хранилище удобрение, включили анодную защиту и ждали год. По окончании испытаний удобрение в этом хранилище было бесцветным, то есть, не загрязнено продуктами коррозии металла. Защита металлического хранилища снизила скорость разрушения металла в 6000 раз - с 2 до 0,0003 мм/год, полностью устранила коррозионные разрушения по сварным швам.

Некоторое затруднение в применении анодной электрохимической защиты - потребность в большом токе для первоначальной пассивации защищаемой конструкции. Если для поддержания пассивного состояния стали требуется плотность тока 25 мкА/см^2, то для пассивации ее вначале требуется плотность тока 0,25 мА/см^2. Этот недостаток может быть устранен:

1) постепенным заполнением конструкции раствором под током;

2) предварительной пассивацией поверхности изделия пассивирующими растворами (например, 60 % азотной кислоты + 10 % бихромата калия);

3) применением импульсных источников постоянного тока.

Слабое место анодной защиты - недейственность ее выше ватерлиний (уровня жидкости), а иногда и недостаточность по ватерлинии, что требует дополнения этого вида защиты другими видами защиты, например, использованием для этих участков конструкции коррозионностойких сплавов или введением в коррозионную среду замедлителей коррозии, способных защищать металл в паровой фазе.

3.13.3. Ингибиторы коррозии

Ингибиторами или замедлителями коррозии, называются вещества, которые при введении их в незначительном количестве в коррозионную среду резко снижают скорость коррозии металлов или сплавов, находящихся в контакте с этой коррозионной средой. Чем всего ингибиторы коррозии используются в замкнутых системах (емкости, холодильные, нагревательные системы). Классификация ингибиторов коррозии приведена ниже.

По своей природе ингибиторы коррозии могут быть:

1) ионными (катионного типа - катапин, ЧМ, анионного типа -тиомочевина $CS(NH_2)_2$);

Ингибиторы коррозии			
по химическому составу	по pH среды использования	по условиям применения	по механизму действия
Органические	Кислотные	Летучие	Анодные
Неорганические	Щелочные	Для растворов	Катодные
	Нейтральные		Смешанного действия

2) молекулярными соединениями (антраниловая кислота),

По составу различают:

1) неорганические.

2) органические.

Присутствие в органических ингибиторах коррозии полярных атомов азота и серы, которые имеют электроны, способные образовывать

ковалентную связь с металлом, способствует их адсорбции на поверхности защищаемого металла.

Ингибиторы адсорбируются на поверхности корродирующего металла:

1) электростатически (адсорбция ионов и полярных молекул за счет кулоновских сил при соответствующем знаке заряда поверхности металла),

2) специфически (адсорбция поверхности активных ионов и молекул за счет межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил),

3) химически (хемосорбция ионов и молекул за счет валентных сил химического сродства).

Возможна также адсорбция их вследствие одновременного действия разных сил.

По механизму тормозящего действия на электрохимическую коррозию ингибиторы делят на классы:

1) анодные;

2) катодные;

3) экранирующие (пленкообразователи);

4) смешанные.

Ингибиторы, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла, либо тормозят протекание анодного или катодного процессов, либо образуют экранирующую пленку, изолирующую металл от электролита, либо имеют смешанный характер замедляющего действия.

Анодные ингибиторы электрохимической коррозии чаще всего являются окислителями (пассиваторами). Это кислород, нитриты, хроматы и др. Они замедляют коррозию, пассивируя металл, то есть, затрудняя протекание анодного процесса. На рис. 3.40 показано, как хромат-ион реагирует с ионом железа, возникшим в поре защитной оксидной пленки, и образует нерастворимое соединение, которое осаждаясь, закрывает пору и препятствует коррозии железа.

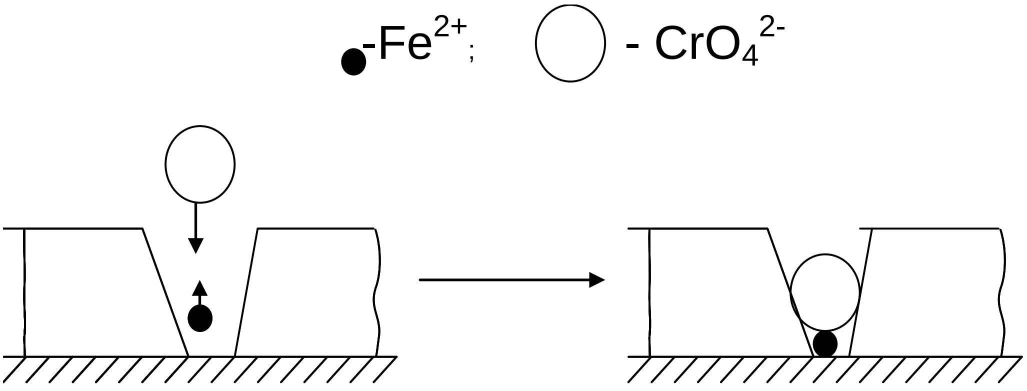


Рис. 3.40. Схема действия хромат-ионов

При недостаточной концентрации анодных ингибиторов для наступления полной пассивности металлов (особенно в присутствии активных депассивирующих ионов, например, хлорид-ионов) анодные ингибиторы являются опасными, так как могут ускорить общую или местную коррозию, действуя как катодные деполяризаторы.

Катодные ингибиторы электрохимической коррозии металлов - это вещества, повышающие перенапряжение катодного процесса при их адсорбции на катодных участках поверхности корродирующего металла. Катодные ингибиторы являются безопасными, так как при недостаточной концентрации их в растворе они не вызывают усиления коррозии. К катодным ингибиторам относятся соли и оксиды мышьяка, висмута $AsCl_3$, As_2O_3, $Bi_2(SO)_3$, желатин, агар-агар, декстрин.

Катодные ингибиторы коррозии в ряде случаев уменьшают наводораживание металлов при их кислотном травлении, что снижает возможность возникновения травильной хрупкости металлов. Иногда к катодным ингибиторам электрохимической коррозии металлов относят поглотители кислорода - сульфит натрия Na_2SO_3, гидразин-гидрат $N_2H_4H_2O$ и другие восстановители. Они понижают скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией в нейтральных растворах, связывая деполяризатор - кислород по реакциям:

$$\mathbf{2\,Na_2SO_3 + 0_2 \rightarrow 2\,Na_2SO_4}$$

$$\mathbf{N_2H_4H_2O + 0_2 \rightarrow 3\,H_2O + N_2}$$

Экранирующие ингибиторы коррозии металлов, адсорбируясь на поверхности металлов, образуют хемосорбционный слой (например, ионы галогенов при травлении стали Х18Н9 в растворах серной кислоты с добавками этих ионов) или чаше всего защитную пленку нерастворимых продуктов, взаимодействуя с первичными анодными продуктами коррозии - ионами растворившегося металла (например, гидроксид и карбонат натрия образуют гидроксиды железа, силикат натрия - образует силикат железа и алюминия и т.д.). Возможно также образование нерастворимых пленок при взаимодействии ингибиторов с первичными катодными продуктами - ионами гидроксила, образующимися в катодном процессе коррозии с кислородной деполяризацией:

$$\mathbf{Ca(HCO_3)_2 + 2\,OH^- \rightarrow CaCO_3 + CO_3^{2-} + 2H_2O}$$

$$\mathbf{ZnSO_4 + 2\,OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + SO_4^{2-}}$$

Труднорастворимые соединения образуются в первую очередь на анодных или катодных участках соответственно. Добавление анодных пленкообразователей в недостаточном количестве может привести к более глубокой местной коррозии металла вследствие увеличения соотношения площадей катодных и анодных участков. Опасно соотношение Sк>>Sa.

Примером смешанных ингибиторов электрохимической коррозии металлов являются вещества, тормозящие протекание обоих электродных процессов (например, катапин), а также нитриты аминов, применяемые для защиты стали и чугуна от атмосферной коррозии (они пассивируют поверхность металлов образующейся при их гидролизе азотистой кислотой, а освободившиеся амины связывают поступающую из воздуха агрессивную по отношению к аминам угольную кислоту, в результате чего образуется карбонат амина):

$$\mathbf{R_2NH_2^+NO_2^- + H_2O \rightarrow R_2NH \quad ^+ \quad HNO_2 + H_2O}$$

$$\mathbf{R_2NH + CO_2 + H_2O \rightarrow (R_2NH_2)_2^+CO_3^{2-}}$$

Эффективность действия ингибиторов электрохимической коррозии металлов принято характеризовать величиной защитного действия Z (%) или защитного эффекта φ:

$$Z = (K_0 - K_1)\ 100 / K_0, \qquad \varphi = K_0 / K_1,$$

где K_0 и K_1 -скорость растворения металла в коррозионной среде без ингибитора и с ингибитором, соответственно.

Защитный эффект указывает, во сколько раз ингибитор уменьшает скорость коррозии металла в данной коррозионной среде.

Ингибиторы находят широкое применение для защиты металлов от электрохимической коррозии. Они используются:

1) как добавки в травильные растворы кислот (органические ингибиторы);

2) как добавки к воде (бихроматы и другие пассиваторы);

3) для защиты металлов от атмосферной коррозии применяют контактивные (наносимые на поверхность защищаемых изделий) и летучие (адсорбирующиеся на металлах из паровой фазы) ингибиторы коррозии.

3.13.4. Защитные покрытия

Классификация защитных покрытий приведена в таблице ниже. С их помощью достигается наибольший технологический и экономический эффекты в борьбе с коррозией металлов.

Классификация защитных покрытий

Защитные покрытия		
Металлические	Неметаллические неорганические	Органические
Анодные (цинк, алюминий, кадмий)	Силикатные	Лакокрасочные
Катодные (медь, никель, хром)	Конверсионные	Полимерные
Катодные, вызывающие анодную пассивность защищаемого металла	-	Эластомерные

Схема анодного покрытия

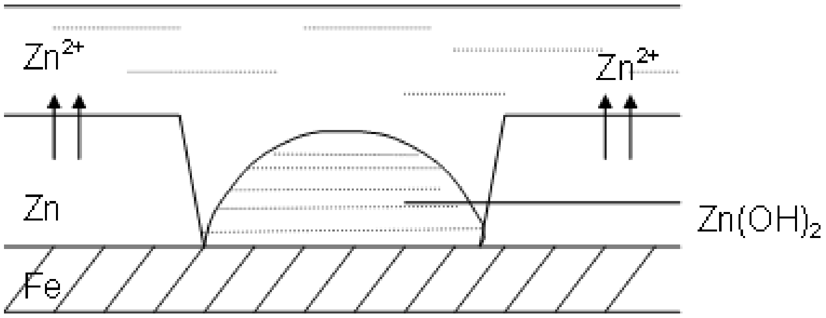


рис. 3.42.

Схема катодного покрытия

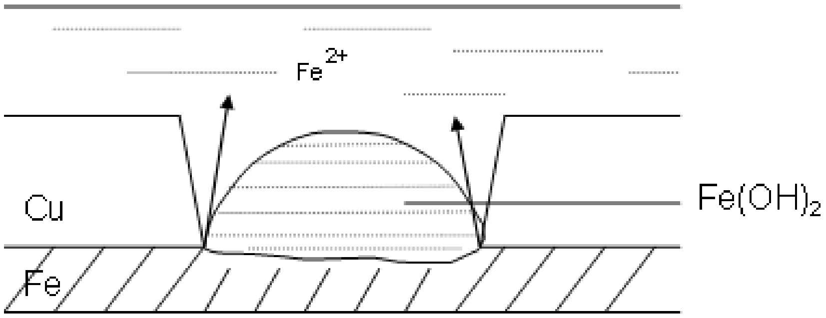


рис. 3.43.

3.13.4.1. Металлические покрытия

В зависимости от электрохимических свойств металлических покрытий относительно защищаемого металла различают анодные и катодные покрытия.

Анодными называются защитные металлические покрытия, которые в данной среде образуют потенциал более электроотрицательный, чем потенциал основного защищаемого металла. Примерами анодных покрытий являются цинковые, алюминиевые и кадмиевые покрытия на стали, работающие в морской воде. Они служат и механической, и электрохимической защитой. Механизм защиты в данном случае аналогичен механизму протекторной защиты: растворение цинка вызывает катодную поляризацию стали и препятствует ее коррозии. Повреждение анодного покрытия или наличие в нем пор не вызывает коррозии основного металла (стали), а способствует разрушению самого покрытия (цинка). Образующиеся при этом продукты коррозии металла покрытия заполняют место его повреждения или поры в нем, тем самым дополнительно замедляя коррозию.

Катодными называются защитные металлические покрытия, которые в данной коррозионной среде обнаруживают более электроположительный потенциал по сравнению с потенциалом основного металла. Примерами такого типа покрытий на стали являются медные, никелевые и хромовые, они защищают металл от коррозии только механически, изолируя его от действия влаги и кислорода. Защитную функцию они выполняют только лишь тогда, когда не имеют дефектов. Если в покрытии есть неплотности, поры, трещины, царапины, то в присутствии электролита в обнаженных местах происходит усиленное растворение основного металла. Объясняется это тем, что процесс катодной деполяризации (например, восстановление кислорода) свободно протекает на всей поверхности покрытия, а площадь обнажений (анодов) невелика, то есть существует опасное соотношение S_K » Sa. Коррозия металла носит язвенный характер. Таким образом, пористые и тонкие покрытия не выполняют своего назначения и обычно приводят к значительно более интенсивной коррозии металла с защитным покрытием по сравнению с незащищенным металлом. Поэтому к защитным катодным покрытиям предъявляют высокие требования, особенно с точки зрения толщины и пористости.

Существуют и неплотные катодные покрытия, которые защищают основной металл не только механически, но и электрохимически. В определенных случаях катодное покрытие может вызвать анодную пассивность защищаемого металла в местах пор и других дефектов покрытия. Электрохимическое защитное действие катодных покрытий проявляется тогда, когда металл основы легко пассивируется, например, в случае нержавеющих сталей и титана. Примерами таких покрытий являются медные покрытия на нержавеющих сталях или тонкий (до 2 мкм) пористый слой платины на титане.

Металлические покрытия следует подбирать, опираясь на теорию защиты металлов от коррозии.

Покрытия из электроотрицательных, активных металлов (цинк, кадмий, алюминий) нужно всегда использовать там, где они будут увеличивать

катодную поляризацию стали (при коррозии с катодным контролем). Подобные покрытия будут хорошо защищать от коррозии во всех средах, содержащих хлориды (морская и речная вода, почва). Толщина покрытий должна соответствовать необходимым нормам.

Покрытия из более благородных или легко пассивирующихся металлов (медь, никель, хром, олово) должны быть непроницаемыми, так как в порах покрытия может начаться язвенная коррозия металла основы. Непроницаемость таких покрытий достигается при определенной толщине. Такие покрытия непригодны для случаев, когда коррозия протекает с катодным контролем.

В принципе металлические покрытия могут быть получены из любого металла или сплава. Для получения металлических покрытий всегда применяют очень чистые металлы. Свойства полученных покрытий и их толщина зависят от природы наносимого металла, избранного способа нанесения и от параметров ведения процесса.

В большинстве случаев на границе между металлом-основой и покрытием образуется тонкий слой сплавов, поэтому сцепление с основой, равномерность и плотность таких покрытий весьма высока, что и обеспечивает хорошую защиту металла от коррозии.

Ниже дана краткая характеристика способов получения металлических покрытий. Получение гальванических покрытий вынесено в отдельный раздел.

1. *Нанесение покрытий горячим способом*

Этот способ получения металлических покрытий самый старый и дешевый. Заключается в нанесении покрытий на металлические изделия в ванне с расплавленным металлом. При этом металл, применяемый в качестве покрытия, должен иметь сравнительно низкую температуру плавления, при которой металл-основа еще не меняет своих физико-механических свойств. Чаще всего таким способом наносят покрытия из олова, цинка, алюминия и свинца на сталь (реже на чугун и медь).

Оловянные покрытия устойчивы в большинстве сред, из-за не токсичности используются в пищевой промышленности для изготовления кон-

сервных банок (так называемая "белая жесть"). Цинк - активный металл, обладает протекторным действием. Применяют цинковые покрытия при защите конструкций, подвергающихся атмосферной коррозии. Алюминий обладает двояким действием: помимо протекторного, обладает высоким защитным действием из-за способности к образованию плотного оксидного слоя на поверхности алюминия. Стоек в химических средах, при высоких температурах. Покрытия эластичные. Используются алюминиевые покрытия для защиты стальных и чугунных изделий, работающих при высоких температурах (греющие элементы), в агрессивных химических средах, в атмосфере оксидов серы.

Технология получения металлических покрытий горячим способом включает следующие операции:

а) предварительно обработку;

б) обработку во флюсе;

в) образование металлического покрытия;

г) заключительную обработку покрытия.

Предварительная обработка включает в себя такие операции, как удаление загрязнений, обезжиривание, травление, промывки. При этом удаляются масляно-жировые загрязнения, пыль, ржавчина и окалина, остатки обезжиривающих и травильных растворов.

Обработка во флюсе состоит в окунании изделия в водный раствор флюса (раствор солей) или в его расплав, находящийся на поверхности расплавленного металла-покрытия. Флюс воздействует на поверхность изделия, очищая ее от остаточных оксидов и облегчая тем самым смачивание ее расплавленным металлом в процессе нанесения покрытия.

Образование металлического покрытия происходит при погружении обрабатываемых изделий в расплавленный металл-покрытие или протягиванием через него (при обработке металлической ленты или проволоки). Относительно холодная поверхность изделия сразу покрывается слоем расплавленного металла-покрытия. Металл-основа и металл-покрытие

взаимодействуют друг с другом, при этом на границе их контакта возникает слой сплава. Оловянные покрытия охлаждают медленно, в масле, при температуре около 240 °С. Это предохраняет их от окисления при остывании и улучшает внешний вид. Другие покрытия охлаждают быстро.

Заключительная обработка заключается в выравнивании толщины покрытия, сглаживании его и улучшении свойств и внешнего вида.

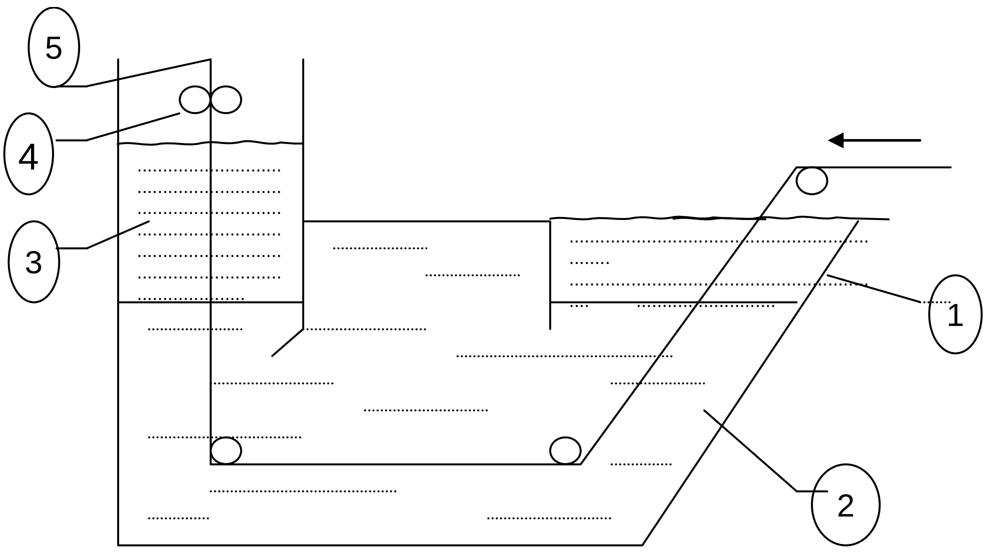
Процесс получения покрытия (непрерывный, при протягивании ленты, проволоки) осуществляется на установке, приведенной на рис. 3.44.

Процесс получения покрытия ведется в следующих режимах:

а) лужение (нанесение олова) - при 290-300 °С, флюс – смесь хлорида цинка и хлорида аммония;

б) цинкование (нанесение цинка) - при 45O-4SO °С, флюс тот же;

в) алитирование (нанесение алюминия) - при 700-800 °С, без флюса.



1 — флюс; 2 — металл-покрытие; 3 — масло; 4 — ролики;
5 — металл-основа (лента)

Рис. 3.44. Схема получения покрытия горячим способом

2. Нанесение покрытий способом металлизации распылением.

Металлизация распылением состоит в нанесении расплавленного металла на подготовленную поверхность защищаемой конструкции при помощи струи

сжатого газа. Распыление расплавленного металла осуществляется на специальных пистолетах-распылителях, в которые в виде порошка или проволоки вводится металл, образующий покрытие. Последний при этом плавится и распыляется в виде мельчайших капель. Эти капли расплавленного металла с большой силой ударяются о поверхность и внедряются в нее.

Достоинством способа являются достаточная простота используемых средств и сравнительная легкость получения покрытий. Наиболее часто используется для расплавления цинк, алюминий, медь, олово, латунь.

В качестве источника тепла в распылителе-металлизаторе используют ацетиленово-кислородное пламя, электрическую дугу, в последние годы – плазму.

В процессе металлизации важно, чтобы покрываемая поверхность была шероховатой. Это дает возможность частицам металла внедряться в ее неровности. Металлизацию проводят не позднее, чем через 4 часа после очистки поверхности. Качество покрытия зависит от расстояния между распылителем и поверхностью, скорости передвижения распылителя и температуры покрываемой поверхности.

3. Вакуумное напыление.

Вакуумное напыление применяют для нанесения тонких покрытий, толщиной от 0,01 до 0,6 мкм из благородных металлов (серебро, золото, платина) и толщиной до 75 мкм из кадмия, цинка, алюминия, меди и селена. Наносят покрытия на небольшие по размерам изделия. Процесс ведут в вакуумных камерах при давлении $10^{-4}…10^{-6}$ мм,рт.ст.

Покрываемый предмет, предварительно хорошо очищенный, подвешивается в камере над платиновым, вольфрамовым или молибденовым тиглем, который может разогреться электрическим током до температуры кипения напыляемого металла. В тигель вводят напыляемый металл. Камеру герметизируют, создают вакуум и включают нагрев тигля. Напыляемый металл в тигле кипит и испаряется, пары металла оседают на холодной поверхности

покрываемого предмета, образуя при этом тонкий, гладкий, плотный, хорошо сцепленный с основой слой, лишенный посторонних примесей.

Такие покрытия хорошо проводят электрический ток и применяются в электронике. Благодаря хорошему блеску такие покрытия применяют так же в ювелирном деле.

4. Плакирование

Плакированием называется получение металлического покрытия при помощи давления. Известно много способов нанесения покрытий плакированием.

Один из них состоит в прокате металла-основы с металлом-покрытием, выполненным в виде тонкого листа. Вместо листа под вальцы можно подавать расплавленный металл, образующий покрытия, а затем равномерно развальцовывать его по основе.

В настоящее время для соединения основы с покрытием все чаще используют силу взрыва. Выполненный в виде листа металл-основа складывается с листом металла-покрытия, а поверх полученного пакета помещают заряд взрывчатого вещества. Взрывная волна создает силу, необходимую для соединения листов. Полученное соединение отличается высокой прочностью. Этим способом можно соединять металлы, которые нельзя соединить другими способами.

Выпускаются биметаллы из углеродистой стали, плакированной нержавеющей сталью, медью, латунью, никелем. Заслуживает внимания плакирование дюралюминия химически чистым алюминием.

5. Химическое нанесение покрытий

Химическое нанесение металлических покрытий осуществляется путем химического восстановления металлов из растворов солей. В состав ванны входят катионы осаждаемого металла и восстановитель, например, гипофосфиты, гидразин, формальдегид, гидроксиламин и др.

Восстановление ионов металла происходит в определенных условиях (температуре, pH) самопроизвольно; при этом восстановленный металл

осаждается на предварительно подготовленной поверхности изделия. Покрываемую поверхность активируют специальными добавками (сенсибилизаторами). Для того, чтобы процесс восстановления ионов металла шел не во всем объеме электролита, а только на поверхности покрываемого предмета, в раствор добавляют комплексообразователи и стимуляторы восстановления.

6. Контактные покрытия

Образование контактных покрытий основано на восстановлении ионов металла из раствора другим металлом, который в ряду напряжений более электроотрицателен. Эта реакция называется реакцией цементации, атомы более электроотрицательного металла при этом ионизируются. Например, железо, опущенное в раствор медного купороса, уже через несколько секунд покрывается вытесненной из раствора медью, которая и образует контактное покрытие по схеме:

$$\mathbf{Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}}$$

$$\mathbf{M_1^{2+} + M_2 \rightarrow M_1 + M_2^{2+}}$$

Реакция возможна, если металл M_1 электроотрицательнее металла M_2. Процесс идет до тех пор, пока вся поверхность металла M_1 не будет покрыта слоем металла M_2. Предварительно изделие должно быть тщательно очищено и обезжирено.

Из других способов получения металлических покрытий можно назвать следующие.

Диффузионные покрытия получают, погружая металлическое изделие в ванну с расплавом хлорида кальция, в котором растворено некоторое количество наносимого металла. При этом происходит диффузия осаждаемого металла в поверхностный слой металла-основы.

Покрытия иногда получают с помощью газофазной реакции. Например, газообразный хлорид хрома (2^+) пропускают над поверхностью стали при 1000

°C. При этом на поверхности изделия образуется железо-хромистый сплав, содержащий до 30 % хрома.

Перспективный метод - ионная имплантация. Покрытия получают посредством ионной бомбардировки поверхности металла-основы в вакууме.

3.13.4.2. Гальванические покрытия

Гальванические покрытия - это металлические покрытия, нанесенные на токопроводящие поверхности из водных растворов под действием постоянного электрического тока. Гальванотехника - это наиболее универсальный метод получения металлических покрытий. По сравнению с другими методами получения металлических покрытий он имеет ряд преимуществ:

1) равномерность получаемых покрытий;
2) возможность регулирования толщины покрытий в широком интервале;
3) высокая чистота наносимых покрытий;
4) незначительность потерь осаждаемого металла;
5) возможность автоматизации процесса.

Гальванические покрытия позволяют:

1) защищать металл-основу от коррозии;
2) улучшать внешний вид металлических изделий;
3) сообщать металлическим изделиям определенные механические и биологические свойства, например, увеличение сопротивления поверхности истиранию, уменьшение электрического сопротивления, создание возможности пайки к поверхности изделий и др.

Защитные свойства гальванических покрытий зависят от вида металла-покрытия, его способности к образованию естественных (оксидных, солевых) поверхностных пленок, толщины покрытия, отсутствия пор, степени чистоты поверхности, наличия внутренних напряжений.

Гальванические покрытия вне зависимости от назначения должны отвечать следующим требованиям:

1) наиболее важное требование - высокая адгезия (сцепление) металла-покрытия с металлом-основой;

2) структура покрытия должна быть мелкокристаллической;

3) покрытие должно быть минимально пористым (или максимально герметичным) особенно при нанесении катодных покрытий;

4) долговечность, прочность и защитные свойства покрытий практически пропорциональны их толщине.

Схема простейшего электролизера для нанесения гальванических покрытий представлена на рис. 3.45.

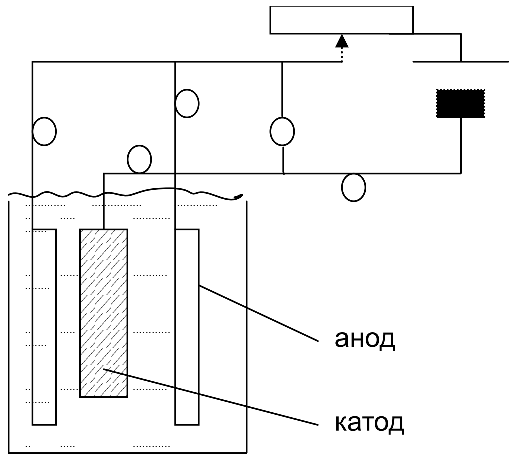


Рис. 3.45 Схема электролиза

Изделие (катод), на которое должно быть нанесено гальваническое покрытие, помещается в заполненную электролитом ванну и подсоединяется к отрицательному полюсу источника постоянного тока с низким напряжением. Анод (вспомогательный электрод) соединяют с положительным полюсом источника постоянного тока. В качестве анода используют обычно тот же металл, из которого получают покрытие на катоде. Обычно напряжение между анодом и катодом колеблется в пределе 12-16 В. Источники постоянного тока - выпрямители и преобразователи тока, дающие постоянный ток большой силы.

Основные процессы, протекающие в гальванотехнике:

1) на катоде происходит осаждение металла (образование покрытий), идет восстановление ионов металла из электролита:

$$\mathbf{Me^{2+} + 2e \rightarrow Me}$$

2) на аноде идет растворение металла – окисление:

$$\mathbf{Me \rightarrow Me^{2+} + 2e}$$

Кроме того, возможно протекание побочных процессов:

1) на катоде идет восстановление протонов водорода:

$$\mathbf{2\,H^{+} + 2e \rightarrow H_2}$$

2) на аноде - окисление воды и выделение кислорода:

$$\mathbf{2\,H_20 \rightarrow 0_2 + 4\,H^{+} + 4\,e}$$

Рассмотрим для примера процесс осаждения меди из кислотного электролита, содержащего медный купорос $CuSO_4$ 5 H_2O.

В воде сульфат меди диссоциирует на ионы:

$$\mathbf{CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}}$$

При наложении постоянного электрического тока ионы перемещаются: положительно заряженные (катионы Cu^{2+}) – к катоду (к отрицательному полюсу), отрицательно заряженные (анионы SO_4^{2-}) – к аноду (положительному полюсу).

Катионы Cu^{2+} разряжаются на катоде:

$$\mathbf{Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu}$$

Выделяющиеся из раствора атомы меди встраиваются в кристаллическую решетку катода.

Одновременно с электроосаждением меди на катоде выделяется некоторое количество газообразного водорода:

$$\mathbf{2\,H^{+} + 2e \rightarrow H_2}$$

На выделение водорода расходуется часть протекающего через систему электрического тока, что уменьшает эффективность процесса.

Ионы SO_4^{2-} , движущиеся к аноду, не разряжаются не нем, так как это требует больших потенциалов, нежели приложенный к аноду в этом процессе.

На медном аноде идет процесс его растворения:

$$\mathbf{Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e}$$

Кроме того, на аноде наблюдается образование кислорода:

$$\mathbf{2\ H_20 \rightarrow 0_2\ +\ 4\,H^+\ +\ 4\,e}$$

Протекание кроме основных еще и побочных процессов приводит к тому, что количество металла выделяющегося на катоде или растворившегося на аноде, не соответствует количеству, вычисленному по закону Фарадея:

$$m = f(F, I,t\ )$$

Для определения эффективности основного процесса в электрохимии введено понятие "выход по току".

Катодным выходом по току называется отношение количества выделившегося на катоде металла к количеству металла, которое должно было выделиться в соответствии с законом Фарадея. Анодным выходом по току называется отношение количества металла, растворившегося на аноде, к количеству металла, которое должно было раствориться теоретически. Обычно выход по току вычисляется в процентах. Например, катодный выход по току меди из кислых электролитов составляет 95 - 98 %.

В любом технологическом процессе нанесения гальванических покрытий можно выделить ряд этапов:

1) подготовка поверхности основы,
2) вспомогательные операции,
3) собственно нанесение гальванического покрытия.

Подготовка поверхности.

Поверхность изделий должна быть тщательно очищена от пыли, грязи, смазок, оксидов. Для этого проводят операции шлифования, обезжиривания (моющими средствами или органическими растворителями), травление (в растворах кислот и щелочей), декапирование. Декапирование проводят непосредственно перед нанесением гальванического покрытия. Цель этой операции - удаление с поверхности металла тонкого слоя оксидов, который

может образоваться между отдельными операциями предварительной подготовки поверхности основы. Декапирование проводят в разбавленных растворах кислот, например, для декапирования стали используют 3-5 % раствор серной кислоты.

Вспомогательные операции включают промывки и сушку. Промывка проводится между отдельными операциями подготовки поверхности с целью предотвратить перенос отдельных компонентов раствора из одной ванны в другую на изделиях и подвесках. Сушка проводится после нанесения гальванического покрытия и окончательной промывки. При этом устраняется опасность возникновения на поверхности изделия пятен, полос, коррозии и т.п.

При нанесении гальванического покрытия осаждение металлов протекает в два этапа: образование на поверхности основы центров кристаллизации (зародышей), рост осадка вокруг образовавшихся центров кристаллизации.

Скорость каждого из этих процессов зависит от условия электролиза (температуры, плотности тока, перемешивания), вида наносимого металла, вида и концентрации электролита, присутствия в электролите различных добавок. Все это влияет и на структуру получаемых покрытий.

Чем больше скорость возникновения кристаллических зародышей (число кристаллов, образующихся на покрываемой поверхности в единицу времени), тем меньше величина кристаллов в образующемся покрытии. Чем выше перенапряжение или катодная поляризация при выделении металла, тем более мелкозернистым получается покрытие. Повышению катодной поляризации способствуют: уменьшение концентрации ионов осаждаемого металла в электролите, повышенная плотность тока и присутствие различных добавок органических и неорганических веществ.

1. Влияние металла-основы. Химический состав и особенно вид металла-основы и его структура в значительной мере определяют качество нанесенного покрытия. Если потенциал металла-основы отрицательнее потенциала осаждаемого металла, то может начаться реакция контактного осаждения

(цементация), в результате чего покрытие не получит достаточно высокого сцепления с поверхностью основы.

Кристаллическая структура металла-основы особенно сильно влияет на первом этапе роста кристаллов покрытия. Часто структура покрытия повторяет структуру металла-основы, то есть дефекты (поры, царапины, язвы), имеющиеся на поверхности металла-основы, чаще всего остаются видимыми и на поверхности нанесенного покрытия.

2. Влияние электролита. Вид и концентрация электролита оказывают заметное влияние на структуру осаждаемых покрытий. Например, медные покрытия, получаемые из растворов простых солей (сульфатов), имеют грубозернистую структуру, а покрытия, получаемые из растворов комплексных ионов (цианиды) - мелкокристаллическую структуру. Это связано с высокой катодной поляризацией при осаждении меди из цианистого электролита.

По мере роста концентрации соли осаждаемого металла (при сохранении температуры и плотности тока постоянными) скорость образования кристаллических зародышей уменьшается, и покрытия становятся грубозернистыми.

3. Влияние параметров электролиза.

а) Плотность тока. Это отношение силы тока, протекающей через электролит, к величине поверхности электрода:

$$i = I / S \quad [А/дм^2, А/м^2].$$

При низких плотностях тока поляризация невелика, что способствует осаждению грубозернистых осадков. По мере увеличения плотности тока скорость образования кристаллических зародышей возрастает, и покрытие становится мелкозернистым. При очень больших плотностях тока концентрация ионов металла в прикатодном слое (за счет быстрого осаждения на катоде) резко уменьшается. Вследствие этого кристаллы на поверхности металла начинают расти в направлении более концентрированных слоев

электролита. На покрытии образуются наросты (дендриты). Дальнейшее увеличение плотности тока ведет к образованию пористых и губчатых осадков.

б) Температура оказывает двоякое влияние. С одной стороны с ростом температуры возрастает диффузия ионов из объема электролита к поверхности металла, что дает возможность увеличить плотность тока, при которой еще не образуются дендриты.

С другой стороны, повышение температуры электролита ведет к увеличению скорости роста кристаллов, что способствует возникновению грубозернистой структуры покрытия.

При невысоких температурах преобладает влияние первого фактора, вследствие чего качество покрытия улучшается. При высоких температурах получаются покрытия худшего качества.

в) Перемешивание уменьшает концентрационную поляризацию и способствует получению высококачественных покрытий при больших плотностях тока, выход по току возрастает.

г) Распределение тока по поверхности катода. В ходе электролиза на разных участках катода плотность тока всегда неодинакова. Поэтому толщина полученного гальванического покрытия неравномерна. Наибольшие плотность тока и толщина покрытия отмечаются на наружных краях и выступающих элементах изделия, а наименьшие - в углублениях, внутренних углах.

Способность электролита образовывать при электролизе более или менее равномерное по толщине покрытие называется его рассеивающей способностью. Она характеризуется количественным распределением металла по поверхности изделия. Способность электролита покрывать гальваническим покрытием углубления на поверхности изделия называется его кроющей способностью. Она обусловливается характером распределения силовых линий электрического поля в электролите и минимальной плотностью тока, при которой еще происходит выделение металла покрытия на поверхности металла-основы.

Равномерную толщину покрытия можно получить подбором состава электролита, температуры и плотности тока. Кроме того, она может быть достигнута путем удаления острых углов и увеличения радиуса кривизны покрываемых поверхностей.

Также покрытия становятся более равномерными по толщине, если анодам придана форма покрываемых предметов, если увеличивается расстояние между электродами и если между анодами и выступающими частями катодов помещены экраны из неметаллических материалов. Все эти приемы увеличивают равномерность распределения силовых линий электрического поля между анодом и катодом (рис. 3.46).

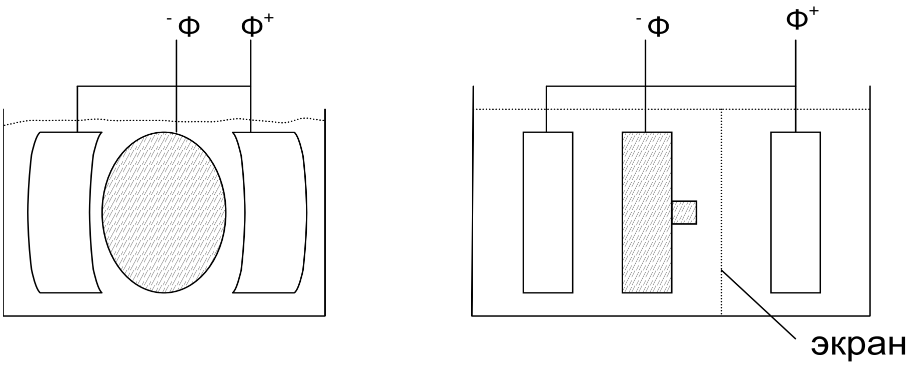


Рис. 3.46 Способы повышения равномерности покрытии

Электролиты для получения гальванических покрытий должны отвечать ряду требований:

1) обеспечивать большую производительность при использовании высоких плотностей тока;

2) обеспечивать получение покрытий с заданными физическими и механическими характеристиками;

3) иметь хорошую рассеивающую способность и высокую электропроводность;

4) обеспечивать растворение анода с большим выходом по току;

5) иметь простой контроль, стабильность в работе, небольшую чувствительность к загрязнениям.

В состав электролитов для получения гальванических покрытий обычно входят следующие компоненты:

1) соль осаждаемого металла (например, сульфат меди при осаждении медного покрытия);

2) соль, увеличивающая электропроводность раствора (например, сульфата натрия);

3) соль, облегчающая растворение анода - анодный деполяризатор (например, хлорид натрия для никелевых электродов);

3) вещество для поддержания постоянного значения pH раствора (буфер);

4) добавки различных химических соединений, влияющие на блеск, внешний вид и другие свойства покрытий.

Ниже приведена краткая характеристика основных процессов получения гальванических покрытий.

1. Меднение

Для меднения могут применяться кислые и цианистые электролиты.

а) Кислый электролит

Он включает как основные компоненты сульфат меди и серную кислоту: CuSO4·5H2O - 200-250 г/л, H_2SO_4 (1,64 г/см^3) - 25-50 г/л. Серную кислоту вводят для предотвращения гидролиза соли меди, а также для увеличения электропроводности раствора.

Температура процесса 20-25 °С, катодная плотность тока - 2-5 А/дм , выход по току 95-99 %.

При перемешивании плотность тока может быть увеличена до 10-12А/кв.дм. В качестве анода следует применять чистейший медный прокат.

Недостатками кислых электролитов по сравнению с цианистыми являются их меньшая рассеивающая способность и грубокристаллическая структура получаемых покрытий.

б) Цианистый электролит

Цианистые электролиты имеют более высокие значения рассеивающей способности и кроющей способности, чем кислые электролиты. Полученные покрытия характеризуются мелкозернистой структурой и хорошим сцеплением с основой.

Главным компонентом этих электролитов являются комплексные соединения меди.

Например, $N_{a\,2}(Cu(CN)_3)$, которое диссоциирует по следующей схеме:

$$\mathbf{Na_2[Cu(CN)_3] \rightarrow 2\,Na^+ + [Cu(CN)_3]^{2-}}$$

$$\mathbf{[Cu(CN)_3]^{2-} + \rightarrow Cu^+ + 3\,CN^-}$$

В этих электролитах не происходит вредного для качества сцепления покрытия с основой вытеснения из раствора меди железом (цементации). В электролите всегда должно присутствовать некоторое количество свободного цианида NaCN , который предотвращает пассивацию медных анодов слоем CuCN. Кроме того, в электролите присутствует сода Na_2CO_3, увеличивающая электропроводность электролита.

Состав цианистого медного электролита, г/л: CuCN- 40-50, NaCN(свободный)-10-15, Na_2CO_3 -30.

Для получения светлых медных покрытий вводят 0,5-1,0 г/л тиосульфата натрия $Na_2S_2O_{3/}$.Температура 20-25^0 С, плотность катодного тока 0,5-0,75 А/rd/дм, выход по току 60-70 %.

Медные покрытия плохого качества растворяют в смеси хромовой и серной кислот (450 г/л хромового ангидрида + 50 г/л серной кислоты) или электрохимическим путем.

2. Никелирование

В промышленности широко распространено никелирование стальных изделий. Обычно перед никелированием деталь покрывают тонким слоем гальванически осажденной меди, так как медь дешевле никеля, легче поляризуется, а медное покрытие менее пористое, чем никелевое.

Блестящие никелевые покрытия состоят из матового никелевого покрытия, поверх которого осажден слой блестящего никеля. Это способствует уменьшению пористости покрытия. Кроме того, блестящее никелевое покрытие служит протектором (анодом) для матового никелевого покрытия (катода), то есть создается электрохимическая защита матового никелевого покрытия в коррозионной среде.

Так как никелевое покрытие в атмосферных условиях легко окисляется и тускнеет, его покрывают тонким слоем хрома, который придает изделию стабильный блеск и хороший вид. Таким образом, изделие покрывают многослойным покрытием - медь-никель-хром;

Основные компоненты сульфатного электролита для никелирования:

$NiS0_4 \cdot 7\ H_2O$ - 250 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - 45 г/л, $H_3\,BO_3$ - 30 г/л.

Сульфат никеля - основной источник ионов никеля. Борная кислота играет роль буфера, кроме того, она образует комплексное соединение типа $Ni(OH)_2 \quad 2H_3BO_3$, которое уменьшает скорость образования $Ni(OH)_2$ на поверхности катода, последний может резко увеличивать пористость покрытия.

Хлорид никеля, как и другие хлориды, облегчает растворение никелевых анодов.

Очень важный параметр - pH. Он должен быть около 5. При меньших значениях pH усиливается выделение водорода (возможно опасное наводораживание металла).

Добавки кумарина, сульфонафталиновой кислоты, сахарина способствуют образованию блестящих покрытий.

Электролит имеет pH = 5, температуру до 60 °С, катодная плотность тока составляет до 4 А/дм^2. В качестве анодов применяют прокатный никель.

Никелевое покрытие можно получить химическим способом - восстановлением иона никеля гипофосфитом натрия:

$$\mathbf{NiCl_2 + 2Na_2\,H_2PO_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ni + 2\,NaH_2PO_3 + 2\,HCl + H_2\,.}$$

Полученный таким образом слой никеля содержит до 7-9 % фосфора, который снижает пористость покрытия по сравнению с гальваническим покрытием.

3. Хромирование

Электролитическое осаждение хрома отличается в принципе от электролитического осаждения других металлов. Этот процесс осуществляется при использовании нерастворимых анодов из свинца или платинированного титана. Убыль хрома в электролите в процессе хромирования компенсируется добавкой хромового ангидрида, так как он является основным компонентом электролита.

Защитные хромовые покрытия делятся на три группы:

1) молочные, получаются при температуре около 65°С и малых плотностях тока. Твердость таких покрытий меняется от 250 до 750 кг с/мм^2 (по шкале Викерса). Толщина покрытий невелика, но покрытия лишены царапин и трещин;

2) блестящие, получаются при средних плотностях тока и температуре 40-60 °С, твердость покрытий составляет от 750 до 900кг*с/мм^2 . Толщина покрытий несколько больше, чек молочных, на них можно легко обнаружить сеть трещин и царапин;

3) матовые, получаются при больших плотностях тока и сравнительно низких температурах электролита. Эти покрытия отличаются очень высокой твердостью, одновременно они характеризуются значительной хрупкостью и трещинами.

Электролит для хромирования содержит хромовый ангидрид и серную кислоту, причем наиболее эффективно соотношение этих компонентов 100:1. Например, используют состав: CrO_3 - 450 г/л, H_2SO_4 (1,84 г/см^3) - 4,5 г/л.

Температура раствора 30-65 °С, катодная плотность тока 5-20 А/дм^2.

Водный раствор хромового ангидрида представляет собой смесь хромовых кислот, между которыми существует равновесие:

$$2H_2CrO_4 \leftrightarrow H_2CrO_7 + H_2O$$

В разбавленных растворах присутствует, в основном, ион $HCr0_7^-$. Кроме того, в растворах также имеется ион Cr^{3+}.

Для осаждения хромовых покрытий необходимо подкисление раствора серной кислотой, образующей с ионом Cr^{3+} легкорастворимые комплексные соединения, препятствующие блокированию поверхности покрываемого металла пленкой $Cr(OH)*CrO_4$. Избыточная концентрация ионов Cr^{3+} увеличивает сопротивление электролита и сужает диапазон плотностей тока, при которых выделяется блестящий хром. Избыток ионов Cr^{3+} обычно на нерастворимом аноде окисляется до Cr^{6+} .

С целью уменьшения наводораживания металла хромированные изделия прогревают при температуре 180-300 °С (в сушильных шкафах, в масляных ваннах), то есть проводят обезводораживание поверхности изделий. Недоброкачественные хромовые покрытия удаляют электролитическим путем в растворе щелочи или химическим путем в растворе соляной кислоты.

4. Цинкование

Электролитическое цинкование может проводиться в трех различных типах электролитов: в кислых, в щелочных (цинкатных) и в цианистых. Для нанесения цинковых покрытий на изделия сложной конфигурации лучше всего подходят цинкатный и цианистый электролиты.

а) Кислый электролит

В кислом электролите вследствие большого перенапряжения выделения водорода на цинке ионы цинка восстанавливаются из раствора на катоде с большим выходом по току в соответствии со схемой:

$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn.$$

Основным компонентом электролита является сульфат цинка $ZnS0_4 \cdot 7H2O$. Для повышения электропроводности раствора добавляют сульфат натрия. Это соединение, кроме того, увеличивает катодную поляризацию, что

способствует образованию мелкокристаллического осадка и повышению кроющей способности электролита.

Цинковые покрытия хорошего качества получаются в электролитах с pH - 3,5-4,5. При более низких pH увеличивается растворение цинкового анода, возможно даже растворение осажденного цинкового покрытия. При больших значениях pH образуется гидроксид цинка, который осаждаясь на катоде, вызывает образование шероховатых и губчатых покрытий. С целью стабилизации pH в электролит добавляют сульфат алюминия или алюмокалиевые квасцы.

Типичный состав электролита кислого цинкования, в г/л: $ZnSO_4*7H_2O$-200-300, $Al_2(SO_4)_3*18H_2O$- 30-40, $Na_2SO_4*10H_2O$ -50-100, декстрин - 10. Электролит имеет pH 3,5-4,5, температуру 25 °С, катодная плотность тока до 5 А/дм^2, выход по току 95-98%.

В кислых электролитах покрытия получают на изделиях простой формы, так как рассеивающая способность этих электролитов невелика.

б) Цинкатный электролит

В состав входят два основных компонента: цинкат Na_2ZnO_2 и щелочь NaOH. Восстановление на катоде ионов цинка из цинката натрия протекает по схеме:

$$\mathbf{Na_2ZnO_2 \rightarrow 2\,Na^+ + ZnO_2^{2-}}$$

$$\mathbf{ZnO_2^{2-} + H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 4OH^-}$$

$$\mathbf{Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn}$$

Типичный состав электролита кислого цинкования, в г/л: ZnO – 4-6, NaOH - 65-80, Na_2SnO_3 - 0,5. Электролит имеет температуру 45-50 °С, катодную плотность тока до 0,5 – 1,2 А/дм^2, выход по току 95-98%.

Цинкатный электролит, в отличие от цианистого, нетоксичен. Поэтому в последнее время он находит все более широкое применение в гальванических производствах.

Удаление дефектных цинковых покрытий осуществляется путем их растворения в 5-10 % растворах серной кислоты или соляной кислоты при комнатной температуре.

в) Цианистый электролит

В цианистом электролите цинк находится в виде комплексного соединения $Na_2(Zn(CN)_4)$, которое получается при добавлении цианида натрия в раствор любой соли цинка. При этом вначале образуется белый осадок цианида цинка, в дальнейшем он растворяется в избытке цианида натрия:

$$\mathbf{Zn(OH)_2 + 2NaCN \rightarrow 2\,Zn(CN)_2 + 2\,NaOH}$$

$$\mathbf{Zn(CN)_2 + 2NaCN \rightarrow Na_2(Zn(CN)_4)}$$

Образовавшаяся комплексная соль диссоциирует по схеме:

$$\mathbf{Na_2(ZnCN)_4 \leftrightarrow 2\,Na^+ + Zn(CN)_4^{2-}}$$

$$\mathbf{Zn(CN)_4^{2-} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4\,CN^-.}$$

Потенциал восстановления цинка из цианистого электролита гораздо более отрицательный, чем в случае кислого электролита. С ростом плотности тока катодная поляризация возрастает, выход по току несколько падает, поэтому максимально рекомендуемая катодная плотность тока в цианистом электролите несколько ниже, чем в кислом.

Добавка щелочи в цианистый электролит позволяет снизить в нем концентрацию цианида натрия. Типичный электролит имеет состав, г/л: ZnO - 40, NaCN- 85-120, NaOH - 40-60. Температура -20-40 °С, катодная плотность тока 1-4 А/дм^2, выход по току 7О-80 %.

В ходе электролиза следует поддерживать постоянной концентрацию щелочи, так как при недостатке ее может начаться образование цианистоводородной кислоты:

$$\mathbf{2\,NaCN + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + 2\,HCN}$$

Если же концентрация щелочи в электролите велика, то образования HCN не происходит:

$$\mathbf{2\,NaCN + O_2 + 2H_2O + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2NH_3}$$

Для улучшения внешнего вида покрытия в цианистый электролит вводят глицерин и некоторые другие добавки. Этот электролит обладает высокой рассеивающей способностью, поэтому его используют для цинкования изделий со сложным профилем поверхности.

3.13.4.3. Неметаллические неорганические покрытия

1. Стеклоэмали. Такие эмали наносят чаще всего на чугунные и стальные изделия. Иногда их используют для защиты изделий из сплавов, меди, алюминия. У стеклоэмалей хорошие антикоррозионные свойства, так как они совершенно не пропускают воду и кислород. Стойки к действию всех кислот, кроме фтористоводородной и горячей концентрированной фосфорной кислоты. Выдерживают высокие температуры -до 600 °С, а специальный эмали - до 1000 °С. Недостаток этих эмалей - их хрупкость и растрескивание при быстрых изменениях температуры.

Для приготовления эмалей используют шихту, в состав которой входят:

1) стеклообразующие материалы - кварц, кварцевый песок, борная кислота;
2) плавни - сода, поташ, бура, мел, магнезия и др.;
3) добавки - красящие вещества (оксиды марганца, железа, хрома), матирующие соединения (оксид олова, фторид натрия, оксид титана), вещества, увеличивающие адгезию эмали к металлу (оксиды никеля и кобальта).

Компоненты в заданном соотношении смешивают, измельчают, плавят в муфельных или вращающихся печах при температуре 1200 -1300^{0}С, затем охлаждают в воде, сушат, измельчают в шаровых мельницах. В результате получают эмалевый шликер. Для нанесения покрытий на стальные и чугунные изделия используют суспензию этого порошка в воде.

Покрытия получают в несколько этапов:

1) нанесение слоя грунтовой эмали (распылением или обливом) на поверхность изделия для обеспечения хорошего сцепления эмали с металлом;

2) сушка грунтовой эмали при 60-80°С;

3) обжиг грунтового слоя в печах при 850-900°С для получения гладкой блестящей поверхности;

4) нанесение покровных слоев эмали, обладающей противокоррозионным действием. Ее наносят сухим или мокрым способом.

Сухой способ: вынутые из печи после обжига грунтовой эмали горячие изделия сразу же посыпают сухим порошком покровной эмали и вновь обжигают изделия до получения гладкой поверхности.

Мокрый способ: после обжига грунтовой эмали изделия охлаждают. На остывшую поверхность распылением или обливом наносят водную суспензию покровной эмали. После ее сушки изделия вновь направляют на обжиг.

На стальные изделия чаще всего наносят два слоя грунтовой эмали и два-три слоя покровной эмали. Общая толщина полученного покрытия обычно составляет около 1,5 мм.

2. Конверсионные покрытия

Конверсионными называются неметаллические неорганические покрытия, образуемые на поверхности металлов в результате химических или электрохимических реакций. Чаше всего они применяются в качестве подслоя при нанесении лакокрасочных покрытий, что улучшает их сцепление с поверхностью металла. Оксидные покрытия используются не только как защитные, но и как декоративные. Широкое распространение в промышленности получили фосфатные покрытия. Кроме того, что они используются в качестве подслоя под лакокрасочные покрытия, они применяются как антифрикционные твердые смазки при холодной обработке металлов, а также в качестве электроизоляционных покрытий.

При фосфатировании стальных изделий на их поверхности образуются нерастворимые в воде покрытия, состоящие из кристаллов двух- и

трехзамещенных фосфатов железа, марганца, цинка. Они образуются при обработке изделий растворами фосфорной кислоты с добавкой однозамещенных фосфатов цинка и марганца. В начальной стадии на поверхности стального предмета образуется тонкий слой фосфата железа (2+):

$$\mathbf{Fe + 2H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow}$$

$$\mathbf{3\,Fe^{2+} + 2H_2(PO)_4 \rightarrow Fe_3(PO)_4 + 4\,H^{+}}$$

При дальнейшем течении процесса образуются смешанные кристаллы фосфатов железа, цинка и марганца.

Хроматные покрытия чаще всего создаются на поверхности цинковых и оцинкованных изделий, на поверхности кадмированных изделий, применяются для защиты магния, меди, алюминия и других металлов.

Главными компонентами хроматных покрытий являются соединения трех- и шести валентного хрома и хроматы металла-основы. Тонкие (светлые) покрытия состоят преимущественно из соединений хрома (3+), толстые (желтые) – одновременно хрома (6+) и хрома (3+). Соединения хрома (6+) легче растворяются в водных растворах. Поэтому твердость и коррозионная стойкость покрытий определяется наличием соединения хрома (3+).

Для получения покрытия повышенной твердости после хроматирования проводится осветление (погружение покрытий в 2% раствор едкого натра на 5-10с).

Хроматирование проводят в растворе, содержащем хромовый ангидрид, бихромат калия, небольшие количества серной и азотной кислот, активаторы (муравьиную кислоту, хлорное железо, нитрат цинка). Процесс идет при комнатной температуре в течение 5-60 с. Проводят операцию в ваннах, футерованных полимерными покрытиями, резиной или керамикой.

Анодирование - электролитическое образование защитного оксидного покрытия на поверхности металла. В промышленности этот способ используют для создания покрытий на изделиях из алюминия и его сплавов.

3.13.4.4. Органические покрытия

1. Лакокрасочные покрытия относятся к наиболее распространенным средствам защиты конструкционных материалов от разрушающего действия коррозионной среды.

Лакокрасочные покрытия могут состоять из одного, двух и более слоев.

Идеальным по свойствам является однослойное покрытие, отвечающее противокоррозионным требованиям. Однако качество существующих лакокрасочных материалов вызывает необходимость нанесения нескольких слоев. Первым слоем обычно наносят противокоррозионную грунтовку. На нее наносят шпатлевку, затем идут промежуточные слои. Верхние слои покрытия создаются с использованием покровных лакокрасочных материалов.

Противокоррозионные грунты предназначены для нанесения непосредственно на поверхность металла с целью получения хорошо сцепленного с металлом покрытия. Этот слой служит основой для последующих красочных слоев.

По механизму действия грунты бывают 4 видов:

1) изолирующие, они осуществляют механическую и электрическую изоляцию защищаемого изделия от действия окружающей среды. В их состав входят пигменты (оксиды железа, титана);

2) пассивирующие, они не только изолируют защищаемую поверхность, но и образуют на ней слой оксидов и солей металла. Благодаря своим пассивирующим свойствам этот слой защищает металл от коррозии даже при наличии в нем неплотностей (пор). В качестве пигментов применяют сильные окислители (свинцовый сурик, хромат свинца, цинка, основной сульфат свинца);

3) протекторные, в их состав входят металлы с потенциалом, отрицательнее потенциала железа (цинковый или алюминиевый порошок). В первое время после нанесения такого покрытия оно оказывает интенсивное протекторное действие. Через какой-то период времени это действие

ослабевает, но защитные свойства покрытия сохраняются благодаря образованию плотного слоя продуктов коррозии металла-протектора;

4) фосфатирующие, при действии этих грунтов на металле образуются слои фосфатов, хорошо пассивирующие металл и имеющие высокое сцепление с металлом.

Шпатлевочные слои предназначены для выравнивания поверхности металла, устранения дефектов покрытия.

Промежуточные и покровные слои эмали наносятся различным способами.

В состав лакокрасочных материалов входят следующие основные шпатлевочные компоненты:

1) пленкообразующие вещества, они предназначены для образования суспензии красящих компонентов, сцепления покрытия с подложкой, для придания покрытию заданных свойств (блеска, прочности, эластичности и др.),

2) пигменты и наполнители - это твердые порошки, необходимые для придания покрытию заданного цвета, обеспечения кроющей способности, придания покрытию противокоррозионных свойств;

3) растворители и разбавители применяются для приготовления растворов пленкообразователей, уменьшения вязкости лакокрасочных материалов перед нанесением на окрашиваемую поверхность. После окрашивания растворители и разбавители должны полностью испаряться из пленки лакокрасочного покрытия.

Перед нанесением лакокрасочного покрытия на изделие проводят тщательную подготовку его поверхности (удаляют загрязнения - пыль, грязь, жиры, масло, смазки и др.). Наносят лакокрасочные материалы различными способами: ручными (кистью, валиком), распылением (воздушным, механическим, электростатическим), обливанием, окунанием, с помощью электроосаждения и др. Полученный слой жидкого лакокрасочного материала отверждают либо в естественных условиях (при комнатной температуре), либо в условиях горячей сушки.

2. Покрытия из полимерных материалов. Важнейшие достоинства покрытий из полимерных материалов:

1) сопротивление действию атмосферы и химических реагентов;

2) хорошие тепло- и электроизоляционные свойства;

3) внешний вид, удовлетворяющий требованиям эстетики.

Для изготовления полимерных покрытий применяют термопластичные и термореактивные полимерные материалы, имеющие вид порошка, пасты или суспензии. Состав и форма полимерного материала обуславливаются требуемыми свойствами покрытия и методом его нанесения. Чаще всего применяются получение полимерных покрытий винипласт, полиэтилен, полиамиды, эпоксидные смолы. Наибольшая химическая стойкость характерна для тефлона.

Наносят порошки полимера различными способами:

1) в "кипящем" (псевдосжиженном) слое на нагретую поверхность изделия;

2) распылением порошка в электростатическом поле;

3) напылением в пламени (порошок плавится, проходя через пламя, и в виде капель расплава наносится на поверхность изделия).

На полосы (листы) металла полимерный материал можно наносить вальцовым методом. Для этого полимерный материал применяют в виде фольги - тонкого слоя. Фольгу из полимерного материала наклеивают на поверхность металла, затем лента со слоем клея и фольгой полимерного материала пропускается между вальцами. В результате сдавливания полимерный материал в дальнейшем прочно удерживается на поверхности металла. Этот процесс называют ламинированием, а полученное соединение - ламинатом.

3. Гуммирование (покрытия из резины). Резиновые покрытия нашли широкое применение при защите металлических аппаратов, емкостей и насосов, поверхности которых находятся в контакте с агрессивными жидкостями. Кроме химического воздействия, резиновые покрытия хорошо выдерживают истирающие воздействия.

Применяют мягкие резины и твердые (эбонит). Мягкая резина применяется для покрытия поверхности аппаратов, которые подвержены встряске, ударам, вибрации, колебаниям температуры. Эбонит используют для гуммирования аппаратуры, не подверженной механическим усилиям и работающей при постоянной температуре.

Резиновые покрытия стойки при действии большинства неорганических соединений, кроме сильных окислителей (например, азотной, хромовой и концентрированной серной кислоты). Максимальная рабочая температура колеблется от 70 °С (резина на основе каучука натурального) до 100-130 °С (бутадиеновый каучук) и до 300 °С (силоксановый каучук).

Существует два способа гуммирования:

1) горячее, основанное на соединении невулканизированной резиновой смеси с металлом в ходе вулканизации (используется чаще всего);

2) холодное, заключается в соединении уже вулканизированной резины с металлом с помощью специальных клеев.

Горячее гуммирование проводят следующим образом:

1) очищают поверхность металла от загрязнений;
2) наносят слой клея;
3) накладывают слой резиновой смеси и поджимают его валиком для лучшего сцепления с металлом;
4) проводится вулканизация слоя резиновой смеси в автоклавах при давлении 3-4 атмосферы и температуре до 150 °С.

3.13.5. Комплексная защита металлов от коррозии

В понятие комплексной защиты входит одновременное использование различных методов защиты от коррозии данного металлического изделия. На практике часто применяют комплексную защиту, заключающуюся в одновременном использовании электрохимической защиты и ингибиторов коррозии. Например, цистерны танкеров, в которые в качестве балласта

подается морская вода, иногда защищают при помощи смонтированных на их стенках протекторов и введенных в морскую воду ингибиторов коррозии. Все чаще применяют комплексную защиту металлических конструкций, находящихся на территории промышленных городов. Она может одновременно включать изоляцию различными лентами, катодную защиту, протекторную защиту, различные покрытия.

При выборе метода защиты от коррозии нужно учитывать следующие факторы:

1) среду, в которой будет работать изделие;
2) форму и размеры изделия;
3) значение изделия и его элементов;
4) примерную продолжительность работы изделия и его элементов;
5) период времени между ремонтами изделия;
6) доступ к элементам изделия при необходимости его консервации или замены;
7) защиту во время хранения или транспортировки;
8) метод изготовления изделия и др.

Решающее значение имеет первый фактор, то есть коррозионная среда. Правильная система антикоррозионной защиты должна учитывать механизм процесса коррозии, в частности, какой контроль наблюдается в процессе коррозии, также необходимо учитывать воздействие на ход процесса коррозии внешних и внутренних факторов. Это особенно важно при использовании комплексной защиты от коррозии. В каждом конкретном случае необходимо решить, какое из разных средств или какое их сочетание дает наилучшие экономические показатели.

Конечный выбор защитных мероприятий в любом случае должен делаться лишь после тщательного анализа экономических, экологических, технологических и других показателей.

4. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ: «ОСНОВЫ КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ»

1. Дайте понятие химической коррозии.
2. В каких средах может протекать коррозия металлов по химическому механизму?
3. По какой характеристике системы судят о вероятности протекания химической коррозии металлов?
4. Назовите стадии взаимодействия металла с кислородом воздуха при высокой температуре в отсутствии воды.
5. Как и за счет чего происходит адсорбция кислорода на поверхности металла при его химической коррозии?
6. Изобразите схему перестройки атомов металла и кислорода при образовании пленки оксида на поверхности металла при его химической коррозии.
7. Как классифицируют оксидные пленки на металлах по их толщине и защитным свойствам?
8. Дайте определение условия сплошности оксидных пленок, образующихся на металлах в результате их коррозии.
9. Для меди и ее оксида соотношение Vок/Vме = 1,74. Будет ли образующаяся оксидная пленка сплошной? Будут ли у нее высокие защитные свойства?
10. Что такое средняя и мгновенная скорости химической коррозии металлов? Как они определяются?
11. Что такое объемный показатель коррозии металлов?
12. Что такое механический показатель коррозии металлов?
13. Что такое электрический показатель коррозии металлов?
14. Что такое глубинный показатель коррозии металла?
15. Как классифицируют металлы по скорости коррозии, оцениваемой по величине глубинного показателя коррозии (Кп)?

16. Что такое массовый показатель коррозии металлов?

17. Укажите стадии роста пористой оксидной пленки на металле в процессе его коррозии и кинетическое уравнение роста пористой пленки.

18. Укажите стадии роста сплошной оксидной пленки на поверхности металла при его химической коррозии.

19. Какие разрушения возможны при росте сплошной пленки на поверхности металла в процессе его коррозии, если она образуется и растет на неровной поверхности металла и на острых углах металлического изделия?

20. Напишите схему, характеризующую строение оксидной пленки на железе, если оно образует соединения: Fe_2O_3, FeO, Fe_3O_4.

21. Какие напряжения могут возникать в сплошных оксидных пленках при их росте?

22. От каких из перечисленных факторов зависит сохранность оксидных пленок на металле при их росте в процессе коррозии?

23. Какие разрушения возможны при росте оксидной пленки на поверхности металла при его коррозии, если она имеет высокую механическую прочность, но малую адгезию к металлу?

24. Какие разрушения возможны при росте сплошной пленки на поверхности металла при его коррозии, если она имеет низкую механическую прочность и высокую адгезию к поверхности металла?

25. Какие разрушения возможны при росте сплошной пленки на поверхности металла при его коррозии, если она имеет малую механическую прочность и низкую адгезию к поверхности металла?

26. Как влияет температура на скорость химической коррозии металлов?

27. Назовите внутренние и внешние факторы, влияющие на скорость химической коррозии металлов: а) величина внутренних и внешних напряжений и механических нагрузок; б) механические свойства защитных пленок; в) адгезия.

28. Быстрее или медленнее будет идти коррозия металлов, если изделие будет многократно периодически нагреваться и охлаждаться?

29. Как зависит скорость химической коррозии металлов от давления газов и скорости движения газовой среды у поверхности корродирующего металла?

30. Назовите добавки, улучшающие и ухудшающие коррозионную стойкость сталей при высокотемпературной коррозии.

31. В какой атмосфере коррозия стали идет всего быстрее и всего медленнее?

32. Как влияют на скорость химической коррозии металлов механические деформации и характер обработки поверхности металлического изделия?

33. Как защищают металлы от газовой химической коррозии?

34. Назовите жидкие среды, где коррозия металлов протекает по химическому механизму.

35. Укажите основные стадии химической коррозии металлов в среде жидких неэлектролитов.

36. Назовите меры защиты металлов от химической коррозии в среде жидких неэлектролитов.

37. Что такое обратимый электродный потенциал?

38. Какой потенциал приобретает поверхность металла, если энергия связи в кристаллической решетке металла больше энергии электролита (внутренней)?

39. Какой потенциал приобретает поверхность металла, если энергия связи в кристаллической решетке металла меньше энергии электролита (внутренней)?

40. Как определяют величину обратимого потенциала металла?

41. Что характеризует ряд напряжений металлов?

42. Какие потенциалы металлов (обратимые или необратимые) распространены в природе?

43. Что значит выражение: «Анодный и катодный процессы электрохимической коррозии металлов протекают сопряженно»?

44. Что такое необратимый электродный потенциал?

45. Основная особенность электрохимической коррозии металлов.

46. Чем определяется принципиальная возможность протекания электрохимической коррозии металлов?

47. Какие соединения могут являться катодными деполяризаторами при электрохимической коррозии металлов?

48. В каких средах возможна электрохимическая коррозия металлов с кислородной деполяризацией?

49. В каких средах возможна электрохимическая коррозия металлов с водородной деполяризацией?

50. Какой вид деполяризации при коррозии металлов более широко распространен в природе?

51. Опишите стадии, протекающие при процессе кислородной деполяризации при электрохимической коррозии металлов.

52. Назовите основные стадии процесса водородной деполяризации при электрохимической коррозии металлов.

53. Что такое поляризация электродов?

54. В чем сущность анодной поляризации при электрохимической коррозии металлов?

55. Какая из перечисленных причин не вызывает анодную поляризацию при электрохимической коррозии?

56. В чем сущность катодной поляризации при электрохимической коррозии?

57. Какая из перечисленных причин не вызывает катодную поляризацию при электрохимической коррозии?

58. Как изменяется потенциал на анодных участках поверхности корродирующего металла в результате явления поляризации?

59. Как изменяется потенциал на катодных участках поверхности корродирующего металла в результате явления поляризации?

60. Что такое поляризационные кривые?

61. Что такое контролирующий процесс электрохимической коррозии металлов?

62. Зачем нужно знать контролирующий процесс электрохимической коррозии металлов?

63. Что такое пассивность металлов при электрохимической коррозии металлов?

64. Что является пассиваторами?

65. Что является активаторами?

66. Как зависит скорость электрохимической коррозии металлов от их положения в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, т.е наиболее коррозионно неустойчивы?

67. Какая поверхность стали – полированная или шероховатая – более коррозионноактивна?

68. Как зависит скорость коррозии сплава от его структурной гетерогенности?

69. Как повлияет на коррозию железа присутствие в электролите тринатрийфосфата?

70. Как повлияет на коррозию железа присутствие в электролите хлорида натрия?

71. Как повлияет на скорость коррозии свинца присутствие в электролите сульфата натрия?

72. Опишите влияние повышения температуры на скорость электрохимической коррозии металлов с кислородной деполяризацией.

73. Опишите влияние температуры на скорость электрохимической коррозии металлов с водородной деполяризацией.

74. Что произойдет с металлом, не способным пассивироваться, при анодной поляризации его внешним постоянным током?

75. Что произойдет с металлом, не способным пассивироваться, при катодной поляризации его внешним постоянным током?

76. Что произойдет с металлом, способным пассивироваться, при катодной поляризации его внешним постоянным током?

77. Что произойдет с металлом, способным пассивироваться, при анодной поляризации его внешним постоянным током?

78. Сталь (основное изделие) находится в контакте с цинком. Поверхность стали больше поверхности цинка. Опасен ли такой контакт для основного изделия?

79. Опишите, как влияет скорость движения электролита на скорость электрохимической коррозии металлов.

80. Как влияет ультразвук на скорость электрохимической коррозии металлов?

81. Как влияет радиация на скорость электрохимической коррозии металлов?

82. Какие различают виды атмосферной коррозии металлов?

83. Назовите факторы, влияющие на скорость атмосферной коррозии металлов.

84. Назовите методы защиты металлов от атмосферной коррозии.

85. Какие факторы влияют на скорость подземной коррозии металлов?

86. Укажите меры борьбы с подземной коррозией.

87. Как правильно, с точки зрения коррозии, конструировать форму металлических изделий?

88. Как правильно, с точки зрения коррозии, выбрать конструкционные материалы для изготовления металлических сооружений?

89. Назовите существующие способы соединения металлов в металлических конструкциях.

90. Назовите виды существующих ингибиторов коррозии металлов.

91. Каково защитное действие анодных ингибиторов коррозии?

92. Каково защитное действие катодных ингибиторов коррозии?

93. Каково защитное действие экранирующих ингибиторов коррозии?

94. Каково защитное действие смешанных ингибиторов коррозии?

95. Как оценивают эффективность действия ингибиторов коррозии?

96. Что понимают под легированием металлов?

97. При какой электрохимической защите металлов используют источник постоянного электрического тока?

98. При какой электрохимической защите металлов электрический ток в цепи появляется благодаря работе контактной пары?

99. Какая электрохимическая защита основана на смещении потенциала металла в положительном направлении в область потенциалов, соответствующих пассивному состоянию?

100. Как классифицируются защитные покрытия для металлов?

101. Что относится к анодным защитным покрытиям, а что к катодным?

102. Как правильно подобрать металлические покрытия для защиты металлического изделия от коррозии?

103. Как получают металлические покрытия горячим способом?

104. Как получают металлические покрытия способом металлизации распылением?

105. Очищенный покрываемый предмет подвешивают в камере над платиновым, вольфрамовым или молибденовым тиглем, куда вводят напыляемый металл. Герметизируют камеру, создают вакуум и включают нагрев тигля. Напыляемый металл в тигле кипит и испаряется, его пары оседают на поверхности покрываемого предмета. О каком способе получения металлических покрытий идет речь?

106. Как получают металлические покрытия плакированием?

107. В чем сущность химического способа получения металлических покрытий?

108. В чем сущность контактного способа получения металлических покрытий?

109. Какими требованиями должны обладать гальванические покрытия?

110. Что такое выход по току?

111. Что такое рассеивающая способность электролитов?

112. Что такое стеклоэмали?

113. Какие покрытия относятся к конверсионным?

114. Какие покрытия не относятся к классу органических?

115. Что такое комплексная защита металлов от коррозии?

116. Какой из факторов имеет решающее значение при выборе способа защиты для комплексной защиты металлов от коррозии?

5. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

АБСОРБЦИЯ – физико-химический процесс поглощения газов или отдельных компонентов из газовых смесей жидкими поглотителями – абсорбентами, при котором поглощение происходит во всем объеме поглотителя.

АДСОРБЦИЯ - физико-химический процесс поглощения газов и жидкостей или растворенных в жидкости веществ твердыми телами или другими жидкостями, при котором поглощение происходит только поверхностью поглотителя.

АДСОРБЦИЯ ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ, СЕЛЕКТИВНАЯ – процесс поглощения поверхностью поглотителя отдельных компонентов окружающей среды.

АДСОРБЦИОННЫЙ СЛОЙ – слой, образованный на поверхности поглотителя адсорбированными компонентами окружающей среды.

АНИОН – отрицательно заряженная частица – атом или группа химически связанных атомов с избытком электронов.

АЭРАЦИЯ – доступ кислорода к катодным участкам поверхности корродирующего металла.

АЭРАЦИОННЫЕ ПАРЫ – участки неравномерного доступа кислорода к различным участкам поверхности металлического изделия, корродирующего с кислородной деполяризацией при диффузионном или диффузионно-кинетическом контроле процесса.

ВАЛЕНТНОСТЬ – свойство атома или группы атомов соединяться с определенным числом других атомов.

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ, pH – десятичный логарифм концентрации ионов водорода / протонов /, взятый с обратным знаком:

$pH = -\lg [H^+]$ или $[H^+] = 10^{-pH}$

ВОССТАНОВЛЕНИЕ – химическая реакция, состоящая в присоединении электронов атомами или ионами, то есть сопровождающаяся понижением их валентности.

ВОССТАНОВИТЕЛЬ – вещество, отдающее электроны в химических реакциях.

ВЫХОД ПО ТОКУ – отношение количества вещества, выделившегося на электроде, к количеству электричества, пошедшему на образование этого вещества.

ГИДРОЛИЗ – реакция обменного разложения между различными веществами и водой.

ГЕТЕРОГЕННОСТЬ – неоднородность вещества по составу.

ГЕТЕРОГЕННОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ – неодинаковая скорость электрохимических реакций на различных участках поверхности металла, обусловленная пространственным разделением ее анодных и катодных участков.

ГОМОГЕННОСТЬ – однородность вещества по составу.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ – тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака, образующийся на границе раздела двух фаз: своеобразный конденсатор, одна обкладка которого находится на поверхности твердой фазы, а другая – в растворе, причем расстояние между обкладками соответствует примерно сумме радиусов ионов.

ДЕАЭРАЦИЯ – удаление из жидкости, в частности из воды, растворенных в ней газов (углекислого газа, кислорода и др.) с целью предохранения стенок котлов, радиаторов и т. п. от коррозии.

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ – ассимиляция (поглощение) электронов какими-либо ионами или молекулами, содержащимися в коррозионной среде, способными восстанавливаться на катодных участках корродирующего металла.

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ВОДОРОДНАЯ – деполяризационный процесс с участием в качестве деполяризатора ионов водорода.

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ КИСЛОРОДНАЯ - деполяризационный процесс с участием в качестве деполяризатора растворенного в электролите кислорода.

ДЕПОЛЯРИЗАТОР – ионы или молекулы, содержащиеся в коррозионной среде, восстанавливающиеся на катодных участках корродирующего материала.

ДЕСОРБЦИЯ – процесс выделения адсорбированных газообразных или жидких веществ с поверхности поглотителя.

ДИФФУЗИЯ – самопроизвольный процесс переноса вещества в результате беспорядочного теплового движения молекул, атомов, ионов и коллоидных частиц в газах, жидкостях и твердых телах, приводящий к установлению равновесного распределения концентраций.

ИОН – заряженные частицы – атомы или группы атомов с недостатком (катионы) или избытком (анионы) электронов.

ИОНА АКТИВНОСТЬ – произведение моляльной концентрации (в г-экв./1000 г растворителя) на коэффициент активности иона.

ИОН СОЛЬВАТИРОВАННЫЙ – ион, окруженный в растворе молекулами растворителя и связанный с ними химическими связями.

ИОН ГИДРАТИРОВАННЫЙ – ион, окруженный в водном растворе молекулами воды и взаимодействующий с ними.

ИОНОВ КОНЦЕНТРАЦИЯ – относительное содержание ионов в растворе.

ИОНИЗАЦИЯ МЕТАЛЛА – превращение нейтральных атомов металла в ионы под действием химических процессов, ионизирующих излучений, высоких температур и др.

КАТИОН – положительно заряженная частица – атомы или группы химически связанных атомов с недостатком электронов.

КАТОД – отрицательно заряженный электрод; электрод, на котором протекают процессы восстановления веществ.

КИНЕТИКА – область физической химии, изучающая скорости химических реакций и особенности их протекания, ход химических превращений и те промежуточные продукты, которые образуются во время протекания реакций.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ – область кинетики, изучающая скорость гетерогенных химических реакций, протекающих на металлах в жидкостях, сопровождающихся протеканием через систему электрического тока.

КОНВЕКЦИЯ – перенос теплоты, массы, зарядов движущейся средой. Например, потоками воздуха, пара или жидкости, возникающими естественным путем в неоднородных средах (естественная конвекция) или создаваемыми искусственно (вынужденная конвекция).

КОНТАКТ – соединение, соприкосновение проводников электрического тока; место этого соединения; приспособление, обеспечивающее такое соединение.

КОРРОЗИЯ – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

КОРРОЗИИ АГЕНТ – вещество, вызывающее коррозию металла.

КОРРОЗИЯ, ВИДЫ :

- АТМОСФЕРНАЯ – разрушение металлов и сплавов в атмосфере и в средах влажных газов в результате химических и электрохимических процессов.

- АТМОСФЕРНАЯ, ВЛАЖНАЯ – коррозия, возникающая при влажности воздуха менее 100 %, сопровождается адсорбционной, капиллярной и химической конденсацией воды на поверхности металла; протекает в зазорах, щелях и т. п.

- АТМОСФЕРНАЯ, МОКРАЯ – коррозия при капельной конденсации влаги на поверхности металла при относительной влажности воздуха равной 100%: коррозия под воздействием снега, тумана, дождя.

- АТМОСФЕРНАЯ, СУХАЯ – коррозия, протекающая при относительной влажности воздуха менее 60%.

- БИОЛОГИЧЕСКАЯ – коррозия металлов в результате воздействия микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности.

- БЛУЖДАЮЩИМИ ТОКАМИ – коррозия подземных конструкций в результате воздействия электрических токов, ответвляющихся от своего пути; источники блуждающих токов – рельсовые пути электрифицированных железных дорог, электролизеры, установки электрохимической защиты и др.

- ГАЗОВАЯ – коррозия металлов в газах при высоких температурах: окисление стали при нагревании.

- ГРУНТОВАЯ – коррозия металлических конструкций в почвах и грунтах, которые можно рассматривать как своеобразный дисперсно-пористый, иногда коллоидный электролит: трубопроводы, резервуары, сваи, споры и др.

- ЖИДКОСТНАЯ – коррозия металлов в электролитах (растворах кислот, щелочей, солей), в речной и морской воде: резервуары, обшивка судов и др.

- ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ – разрушение сплавов, состоящих из нескольких составляющих, обладающих различной стойкостью к воздействию коррозионной среды.

- КОНТАКТНАЯ – коррозия, вызываемая контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите, например, разрушение алюминиевых деталей, находящихся в контакте с медными деталями, в морской воде.

- КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ – коррозия металлов при одновременном воздействии коррозионной среды и внешних или внутренних напряжений растяжения с образованием трещин.

- МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ – разрушение металла по границам зерен металла.

- МЕСТНАЯ – разрушение отдельных участков поверхности металла в неодинаковой степени.

- НОЖЕВАЯ – разрушения, имеющие форму надреза ножом в зоне сплавления сварных соединений в сильноагрессивных средах.

- ПИТТИНГ – разрушение металла в виде отдельных точечных поражений, перерастающих в сквозные, например, коррозия нержавеющих сталей в морской воде.

- ПОДЗЕМНАЯ – см. ГРУНТОВАЯ К.

- ПОДПОВЕРХНОСТНАЯ – разрушения, начинающиеся с поверхности на участках, где разрушено защитное покрытие, и распространяющиеся под поверхностью металла: вызывает вспучивание и расслоение металла.

- ПОДПЛЕНОЧНАЯ – коррозия, распространяющаяся преимущественно под лакокрасочными покрытиями в виде нитей.

- РАССЛАИВАЮЩАЯ – коррозия прокатных листов и прессованных изделий из алюминиевых сплавов, если их подвергают термической обработке при относительно низкой температуре или с малой выдержкой; сопровождается локальным электрохимическим растворением металла вблизи отдельных катодных элементов, ориентированных деформацией.

- СПЛОШНАЯ – коррозия, при которой разрушением схвачена вся поверхность металла.

- СПЛОШНАЯ НЕРАВНОМЕРНАЯ – сплошная коррозия, при которой глубина коррозионных разрушений на всех участках поверхности металла неодинакова.

- СПЛОШНАЯ РАВНОМЕРНАЯ – сплошная коррозия, при которой глубина коррозионных разрушений одинакова на всех участках поверхности металла.

- ТОЧЕЧНАЯ – см. ПИТТИНГ.

- ХИМИЧЕСКАЯ – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном химическом акте, например, окисление магния при нагревании на воздухе.

- ЩЕЛЕВАЯ – разрушение участков конструкции, находящихся в зазоре (щели), каким-либо образом частично экранированных от внешней среды.

- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ – взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте, а в несколько стадий, а скорости реакций зависят от электродного потенциала металла, например, ржавление стали в морской воде.

- ЯЗВЕННАЯ – разрушение отдельных участков поверхности металла в виде язв, проникающих на довольно большую глубину.

КОРРОЗИИ ВЕРОЯТНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ – возможность самопроизвольного протекания процесса окисления металла, при котором металл переходит в более устойчивое состояние, а термодинамический потенциал системы уменьшается.

КОРРОЗИИ ПОКАЗАТЕЛИ – величины, характеризующие процессы коррозионного разрушения металлов.

- КАЧЕСТВЕННЫЕ – свойства поверхности металла, позволяющие судить о характере коррозии: внешний вид, микроисследования и др.

- КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ – величины, характеризующие среднюю скорость электрохимической или химической коррозии металлов. Например, объемный, массовый, механический, электрический и др. показатели.

- ВОДОРОДНЫЙ – объем выделившегося в процессе коррозии водорода, приведенный к нормальным условиям и отнесенный к единице поверхности металла и единице времени.

- ГЛУБИННЫЙ – глубина коррозионного разрушения металла за единицу времени.

- ПОКАЗАТЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ – изменение массы образца в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности и единице времени.

- КИСЛОРОДНЫЙ – объем кислорода, поглощенного в процессе коррозии металла, приведенный к нормальным условиям и отнесенный к единице поверхности металла и единице времени.

- МЕХАНИЧЕСКИЙ – изменение какого-либо механического показателя или механического свойства металла (например, предела прочности) за определенный промежуток времени коррозионного процесса, выраженное в процентах от исходного значения.

- ОБЪЕМНЫЙ – см. ВОДОРОДНЫЙ и КИСЛОРОДНЫЙ показатели.

- ТОЛЩИННЫЙ – изменение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии в единицу времени.

- ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ – изменение электрического сопротивления образца металла за определенный промежуток времени коррозионного процесса, выраженное в процентах от начального значения электрического сопротивления металла.

КОРРОЗИИ РЕАКЦИИ ВТОРИЧНЫЕ – взаимодействие первичных продуктов коррозии друг с другом или с электролитом и растворенными в нем газами с образованием вторичных пленок труднорастворимых продуктов коррозии.

КОРРОЗИИ РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫЕ – анодная реакция ионизации металла и катодная реакция ассимиляции электронов молекулами деполяризатора, приводящие к образованию первичных продуктов коррозии - ионов металла и деполяризатора.

КОРРОЗИИ СТИМУЛЯТОРЫ (УСКОРИТЕЛИ) – вещества, введение которых в среду, окружающую изделие, вызывает ускорение процесса коррозионного разрушения металла.

КОРРОЗИОННО-АКТИВНАЯ СРЕДА – среда, компоненты которой вызывают или ускоряют коррозию металлов.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ – ограничение распространения какого-либо явления, процесса (например, коррозии); связанность с определенным местом.

МЕТАЛЛ – химический элемент, образующий в свободном состоянии простое вещество с металлической связью; обладает специфическим блеском, ковкостью, тягучестью, хорошо проводит тепло и электричество.

МЕТАЛЛОВ РЯД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ – последовательность металлов и их ионов, расположенных в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, измеренных по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого принят условно за нуль.

НАПРЯЖЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ – разность электрических потенциалов.

НЕЭЛЕКТРОЛИТ – вещество, водные растворы или расплав которого не проводят электрический ток.

ОКАЛИНА – плотный слой безводных оксидов металла, образующийся в результате коррозии металла при высокой температуре.

ОКИСЛЕНИЕ – химический процесс, состоящий в отдаче электронов атомами или ионами и сопровождающийся повышением их валентности.

ОКИСЛИТЕЛЬ – вещество, атомы которого приобретают электроны в химической реакции.

ПАССИВИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА – резкое уменьшение скорости коррозии (на несколько порядков) в сильных окислителях в результате образования на поверхности защитных (пассивных) пленок; создание тонкой пленки оксидов на поверхности металла с целью предохранения его от коррозии, а также для улучшения внешнего вида.

ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛА АНОДНАЯ – пассивность металла, вызванная преимущественным торможением анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциалов и рН.

ПАССИВАТОР – вещество, вызывающее пассивацию металла.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ – электрохимическая поляризация, обусловленная замедленностью анодной или катодной реакции коррозионного процесса по сравнению со скоростью перетока электронов от анодных участков поверхности корродирующего металла к катодным.

ПЛЕНКА – состояние вещества в виде сплошного тонкого слоя.

ПОКРЫТИЕ – пленка, связанная адгезионными связями с твердой поверхностью – подложкой.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ – величина изменения потенциала вследствие прохождения электрического тока через коррозионную систему; является следствием отставания электродных процессов от перетока электронов в коррозионном процессе. Изменение свойств поверхности электродов или ближайших к ним слоев раствора электролита в гальваническом элементе, вызванное прохождением электрического тока и обусловливающее возникновение добавочного электрического напряжения, противоположного тому, которым было вызвано это изменение.

- АНОДНАЯ – смещение потенциала в положительную сторону от равновесного значения на анодных участках коррозионной системы.

- КАТОДНАЯ – смещение потенциала в отрицательную сторону от равновесного значения на катодных участках коррозионной системы.

- КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ – изменение потенциала электрода, обусловленное замедленностью диффузии веществ из глубины раствора к поверхности корродирующего металла и продуктов коррозии от поверхности металла в глубь раствора по сравнению с процессом перетока электронов от анодных участков поверхности металла к катодным.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ – зависимости потенциалов электродов от плотности тока, протекающего через коррозионную систему, характеризующие кинетику электродных процессов.

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ – тангенс угла между касательной, проведенной к поляризационной кривой в данной точке, и осью абцисс (плотностей тока).

ПОТЕНЦИАЛ – величина, характеризующая электрическое силовое поле в данной точке.

- АДСОРБЦИОННЫЙ – величина, равная дифференциальному изменению поверхностной энергии Гиббса при адсорбции, взятому с обратным знаком.

- ИОНИЗАЦИОННЫЙ – физическая величина, равная наименьшей энергии в вольтах, необходимой для удаления электрона на электронной оболочке атома.

- ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ – равновесная разность потенциалов между электродом и раствором при условии, что вещества, участвующие в электродных реакциях, находятся в стандартном состоянии, то есть их активности равны единице.

- ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ – функция состояния системы, убыль которой в равновесных процессах равна полной работе, произведенной системой, за вычетом работы против внешнего давления.

- ЭЛЕКТРОДНЫЙ – потенциал металла, погруженного в раствор электролита, по отношению к электроду сравнения.

- НЕОБРАТИМЫЙ – потенциал, возникающий на поверхности металла при погружении его в раствор электролита, при котором анодный процесс осуществляется за счет окисления металла, а катодный процесс – за счет восстановления других ионов или молекул (деполяризаторов).

- - ОБРАТИМЫЙ – потенциал, возникающий на поверхности металла при погружении его в раствор своей соли за счет окисления или восстановления самого металла.

- ОБРАТИМЫЙ СТАНДАРТНЫЙ (НОРМАЛЬНЫЙ) – обратимый электродный потенциал металл при активности его ионов в растворе электролита, равной единице.

- СТАЦИОНАРНЫЙ НЕОБРАТИМЫЙ – устойчивое во времени значение необратимого электродного потенциала металла, соответствующее равенству сумм скоростей анодных и катодных процессов.

- ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ – одна из составляющих полной разности потенциалов, возникающей на границе раздела двух фаз в дисперсных системах.

ПРОТЕКТОР – электрод, изготовленный из сплавов весьма электроотрицательных металлов – магния, цинка – присоединяемый к конструкции, которую необходимо защитить от коррозии.

ПРОЦЕСС – ход какого-либо явления, последовательная смена состояний, стадий развития, совокупность последовательных действий для достижения какого-либо результата, например, производственный процесс.

- АНОДНЫЙ – образование гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодных участках корродирующего металла.

- ДЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ – см. ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ.

- КАТОДНЫЙ – деполяризационный процесс, протекающий на катодных участках поверхности корродирующего металла.

- КОНТРОЛИРУЮЩИЙ – наиболее медленная стадия в многостадийном процессе.

- - ДИФФУЗИОННЫЙ – коррозия, когда наиболее медленной стадией ее является процесс подвода коррозионного агента к поверхности металла или отвода продуктов коррозии от металлической поверхности.

- КИНЕТИЧЕСКИЙ – коррозия, когда наиболее медленной стадией является электрохимический процесс окисления металла, восстановления молекулы или иона деполяризатора.

- ЭЛЕКТРОННЫЙ – процесс, протекающий на границе раздела фаз: коррозионная среда – корродирующий металл.

РАСТВОР – гомогенная (однородная) смесь, состоящая из двух или более компонентов (составных частей).

РАСТВОРЕНИЕ – процесс образования раствора, заключающийся в разрушении взаимодействия между молекулами индивидуальных веществ и образовании новых межмолекулярных связей между компонентами раствора.

РЖАВЛЕНИЕ – образование гидратированных оксидов железа на поверхности железа или стали.

РЖАВЧИНА – продукт электрохимической коррозии железа и его сплавов, состоящий, главным образом, из гидратированных оксидов железа.

СОЛЬВАТАЦИЯ – процесс образования химических связей между частицами (молекулами, ионами) растворенного вещества и растворителя.

СПЛАВ – твердая или жидкая система, образованная сплавлением двух или более компонентов, как правило, металлов.

СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ:

- ЗАЩИТНАЯ АТМОСФЕРА – атмосфера, не вызывающая коррозии металла, например, азот, водород; в них проводят нагревание металлов перед дальнейшей обработкой.

- ЗАЩИТА АНОДНАЯ – способ, заключающийся в наложении постоянной электродвижущей силы от постороннего источника электрического тока; при этом положительный полюс источника тока присоединяется к защищаемому изделию, а катоды помещаются около поверхности изделия; используется для предохранения от разрушения изделий, изготовленных из легированных сталей.

- КАТОДНАЯ – способ, состоящий в том, что к защищаемой конструкции присоединяется отрицательный полюс источника постоянного тока (катод), а положительный полюс источника тока присоединяется к пластинке металла или графита (анод).

- КОМПЛЕКСНАЯ – одновременное использование различных способов защиты от коррозии данного металлического изделия или конструкции, например, одновременное использование электрохимической защиты и ингибиторов коррозии.

- ПРОТЕКТОРНАЯ – способ, заключающийся в том, что к корродирующей конструкции (катод), находящейся в среде электролита, присоединяется электрод, изготовленный из сплава весьма электроотрицательных металлов – магния, цинка (анод), потенциал которых более отрицателен, чем потенциал металла защищаемой конструкции.

- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ – способ, по которому к металлической конструкции присоединяется извне посторонний сильный анод (протектор или источник постоянного электрического тока), который вызывает на поверхности защищаемого металла катодную поляризацию электродов микрогальванических пар, в результате чего анодные участки металла конструкции превращаются в катодные.

- ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ – вещество, введение которого в коррозионную среду способствует уменьшению скорости коррозии металла, находящегося в контакте с этой средой.

- ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ – повышение коррозионной стойкости металлов путем введения в них в процессе плавления легирующих добавок – например, никеля, хрома, титана, молибдена и др., которые вызывают пассивацию поверхности металла в коррозионной среде.

- ПОКРЫТИЯ ЗАЩИТНЫЕ – пленки, образуемые или наносимые на поверхность металлических изделий, препятствующие проникновению коррозионных агентов к металлу.

- - МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ – покрытия, образованные металлами на изделиях из различных материалов; наносятся электрохимическим осаждением (гальванический способ), термомеханическим (плакирование) и диффузионным способами, распылением (металлизация) и погружением в расплавленный металл (горячий способ).

- МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АНОДНЫЕ – покрытия, при которых покрывающий металл в данной среде имеет более отрицательный электродный потенциал, чем защищаемый, например, при покрытии стали цинком.

- МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТОДНЫЕ - покрытия, при которых покрывающий металл в данной среде имеет более положительный электродный потенциал, чем металл защищаемого изделия, например, сталь, покрытая оловом или медью.

- НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ – покрытия силикатными материалами (керамические футеровки, эмали, цементные покрытия) или

покрытия, получаемые химическим или электрохимическим путями, представляющие собой образовавшиеся на поверхности металла тонкие пленки химических соединений фосфатов, хроматов, оксидов.

- ОРГАНИЧЕСКИЕ – покрытия, образованные в результате нанесения лакокрасочных материалов, полимеров, эластомеров, различных смазок, паст и т. п.

СТАЛЬ – деформируемый (ковкий) сплав железа с углеродом (до 2 %) и другими элементами.

- УГЛЕРОДИСТАЯ – сталь, содержащая наряду с железом и углеродом некоторое количество марганца (до 1,0%), кремния (до 0,4%) и вредных примесей – серы и фосфора.

- ЛЕГИРОВАННАЯ – сталь, содержащая легирующие элементы – хром, никель, молибден, алюминий и др.

ТЕМПЕРАТУРА – величина, характеризующая физические тела в состоянии теплового равновесия; связанная с интенсивностью теплового (хаотического) движения частиц тела (молекул, атомов); измеряется в градусах различных температурных шкал.

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКАЯ – раздел физической химии, изучающий превращения теплоты, работы и других видов энергии, сопровождающих химические и физико-химические процессы.

ТОК ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ – упорядоченное движение положительных и отрицательных зарядов под действием электрического поля.

ТОКА ПЛОТНОСТЬ – величина электрического тока, протекающая через единицу площади поперечного сечения проводника.

ФАЗА – гомогенная, то есть одинаковая, однородная во всех точках система – раствор, смесь газов или паров, чистые твердые и жидкие вещества.

ХЕМОСОРБЦИЯ – одновременно протекающие физические процессы сорбции и химическая реакция между молекулами сорбируемого вещества и сорбента (сорбируещего вещества).

ЭЛЕКТРОД – проводник, которым заканчивается участок электрической цепи, содержащий источник электродвижущей силы, например, гальванический элемент; составная часть гальванического элемента, материал которого участвует в электрохимической реакции.

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА – величина, равная алгебраической сумме скачков потенциала, возникающих на границе раздела фаз, входящих в состав цепи.

ЭЛЕКТРОЛИТ – вещества, которые в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток.

ЭЛЕКТРОН – элементарная частица, носитель наименьшей массы и наименьшего электрического заряда в природе.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ – способность вещества проводить электрический ток.

ЭЛЕМЕНТ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ – химический источник электрического тока одноразового действия, энергия которого заключена в виде скрытой энергии пространственно разделенных реагентов.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазовенко, А.Н. Основы коррозии и защиты металлов: учеб. пособие /А.Н. Лазовенко. – Иван. гос. хим.-технол. академ. – Иваново 1994. – 140 с.
2. Горшков, В.К. Защита строительных конструкций от коррозии: учеб. пособие /В.К. Горшков, П.Б. Разговоров, С.А. Малбиев.; Иван. гос. хим. – технол. ун-т. - Иваново, 2003.- 193 с.
3. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов/ Н.П. Жук. – М.: Изд-во «Альянс», 2006. – 472 с.
4. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия/Я.М. Колотыркин. - М.: Металлургия, 1985.- 88 с.
5. Все о коррозии: Справочник /Н.С. Мамулова [и др.] - С-Пб.: Химиздат, 2000. – 517 с.

6. Скорчеллетти, В.В. Теоретические основы коррозии металлов/В.В. Скорчеллетти. - М.: Химия, 1993. – 263 с.
7. Малахов, А.И. Жуков А.П. Основы металловедения и теории коррозии: учебник для машиностроительных техникумов/ А.И. Малахов, А.П. Жуков. – М.: Высш. шк., 2006. – 192 с.

Учебное издание

Козлов Владимир Александрович

Месник Михаил Олегович

Основы коррозии и защиты металлов

Учебное пособие

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 26.01.2011. Формат 60x84 $^{1}/_{16}$. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 10,46. Уч. – изд. л. 11,61 Тираж 50 экз. Заказ 2469

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса,7